

N° D'ORDRE
185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon LE BOUFFANT

Licencié es-Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA
RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE D'UN CATA-
LYSEUR FISCHER AU NICKEL ET DE SES
CONSTITUANTS.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Octobre 1951 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président.
R. PARIS	} Examineurs.
J. COLONGE	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1951

N° D'ORDRE
185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon LE BOUFFANT

Licencié es-Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA
RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE D'UN CATA-
LYSEUR FISCHER AU NICKEL ET DE SES
CONSTITUANTS.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Octobre 1951 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTE	Président.
R. PARIS	} Examineurs.
J. COLONGE	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1951



Doyen

M. DOUIN, OLH, CG, OI.

Assesseur

M. EYRAUD, OI, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, OLH, CG, OI, + , MR

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, Comm, LH, OI,

DULAC, ChLH, OI

VANEY, ChLH, OI, +.

MEUNIER, OLH, OI.

MM. SIRE, ChLH, OI, +.

FROMAGEOT, ChLH, OI.

LOCQUIN, ChLH, OI.

DE LARAMBERGUE, OA.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, OLH, OI, +, MR, Minéralogie.

DOUIN, OLH, CG, OI, Botanique

DEJARDIN, OLH, OI, Physique

SOLLAUD, OI, Zoologie

THIBAUD, OI, Physique expérimentale

EYRAUD, OI, Calcul différentiel et intégral

THORAL, OA, Géologie

DEZUVE, OI, Chimie organique

CORDIER, MM, MM, CMA, Physiologie

PRETTE, ChLH, OI, Chimie industrielle

KUHNER, OA, Botanique

COURTY, OA, Chimie-Physique

MALECOT, Mécanique Rationnelle

PARIS, Chimie minérale

AUMERAS, OI, Chimie

BERNARD, OA, Physique

VIRET, OI, Géologie

COLONGE, OA, Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER P., Chimie biologique

GILLES, Botanique

MOUSSA, Physique

M^{me} CHATK, Chimie biologique

M. WAUTHIER, Zoologie

MM. JANIN, Physique

BRACONNIER, Mathématiques

NIGON, Zoologie

MENTZER, Chimie biologique

CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, OI, Astronomie et Physique supérieure

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

M^{me} FLASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. GAUTHIER J., Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H., Géologie

MURET, Botanique

FLASSON, zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX, OI.

A MON MAITRE

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Le présent mémoire expose les recherches que nous avons effectuées sur la réduction des catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch au nickel et les problèmes s'y rattachant. Ces travaux ont été effectués au laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Prettre. Qu'il nous permette de lui dire toute la profonde gratitude que nous lui vouons pour les conseils éclairés, judicieux et toujours si bienveillants qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches.

Nous remercions également très vivement Monsieur le Professeur Letort, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous prions Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique et Messieurs les Membres de la Commission de Chimie Physique de croire à notre profonde reconnaissance pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée en subventionnant notre laboratoire et en nous attribuant une allocation d'Attaché de Recherches.

Que Messieurs les Professeurs Colonge et Pâris trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être les membres de notre jury.

Il nous est enfin tout particulièrement agréable de remercier nos camarades de laboratoire, et spécialement Marcel Perrin, pour l'aide qu'il nous ont apportée aussi bien que pour les fréquents échanges de vue qui nous ont si souvent éclairé dans une interprétation difficile.

INTRODUCTION

Dans le domaine de la catalyse de contact, l'empirisme ne cède que très lentement le pas à des lois scientifiques bien établies. Le mécanisme d'action du catalyseur est souvent mal connu. Quant à son mode de préparation, la multiplicité des recettes montre qu'il n'obéit qu'à des règles mal définies. Enfin, si l'on commence aujourd'hui à être renseigné sur la nature approximative et la structure de certaines combinaisons chimiques présentes dans les masses de contact, on ne connaît par contre que fort mal leur comportement au cours de la réduction, étape ultime et indispensable pour transformer en un catalyseur véritablement actif un solide jusqu'alors inefficace vis-à-vis de la synthèse.

Le présent travail a pour objet d'apporter quelques éclaircissements dans le domaine de la réduction des catalyseurs au nickel utilisés pour la synthèse d'hydrocarbures.

o o

o

Depuis les premiers travaux de Fischer et Tropsch en 1923 (1), la synthèse qui porte leur nom est sans doute l'une de celles qui ont vu naître le plus grand nombre et la plus grande variété de masses de contact. Sur la base des expériences que Sabatier et Senderens (2) avaient effectuées au début de ce siècle sur la synthèse du méthane à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, Fischer et

ses collaborateurs s'efforcèrent d'obtenir des hydrocarbures liquides à partir des mêmes réactifs. Un catalyseur constitué uniquement de nickel réduit ne conduisant qu'au méthane, ils préparèrent des masses catalytiques plus complexes. Ils expérimentèrent d'autres métaux que le nickel, comme le fer (3) ou le cobalt (4), et ils introduisirent dans le catalyseur un support tel que le gel de silice ou le kieselguhr et des promoteurs comme la magnésie, l'alumine, la thorine ou l'oxyde de zinc.

Ces recherches par tâtonnements ont conduit à des catalyseurs très divers et très complexes. De faibles différences dans la teneur en l'un ou l'autre des constituants ou des variantes dans la méthode de préparation suffisent à doter les masses de contact d'un comportement très différent en synthèse .

Ce n'est que plus récemment que des chercheurs se sont attachés à résoudre peu à peu le problème de la constitution chimique de ces catalyseurs et celui de leur structure. Ils visent ainsi un double but : normaliser la préparation des masses catalytiques et, en outre, éclaircir le mécanisme de leur action vis-à-vis des réactifs.

° °
°

Masses catalytiques actuelles

La plupart des catalyseurs utilisés en synthèse Fischer sont à base de cobalt, de nickel ou de fer. Le plus souvent, ils sont préparés par voie humide. A titre d'exemple, le procédé d'obtention du catalyseur standard au cobalt fabriqué par le Ruhrchemie est le suivant (5) : une solution chaude de nitrates de cobalt, de thorium et de magnésium en proportions convenables est versée dans un récipient contenant une solution de carbonate de sodium chauffée à 100 °. Le précipité ainsi obtenu est alors additionné de kieselguhr sec. Le mélange est filtré et le gâteau est lavé à l'eau distillée puis séché.

On procède ensuite à la réduction par un rapide courant d'hydrogène à une température comprise entre 400 et 450°C. Le catalyseur ainsi obtenu est apte à la synthèse d'hydrocarbures liquides et solides.

Il existe évidemment de nombreuses variantes de ce procédé de fabrication. Si l'on remplace le cobalt par le nickel (6), une préparation analogue conduit à des masses de contact assez semblables mais moins actives, le nickel présentant de plus l'inconvénient de réagir avec l'oxyde de carbone pour former du nickel carbonyle.

Une troisième catégorie de catalyseurs fait appel au fer comme élément actif. Ils ont été d'abord obtenus en partant de fer carbonyle qui était décomposé par la chaleur puis traité par l'hydrogène vers 800 °. Par la suite les chimistes allemands les préparèrent par voie humide, comme ils le faisaient déjà pour les masses au cobalt ou au nickel.

Les conditions d'utilisation varient d'un catalyseur à l'autre : les masses de contact au cobalt travaillent généralement aux environs de 190°C sous la pression atmosphérique. Celles qui sont à base de fer s'emploient à des températures plus élevées (220 -250°C) et sous des pressions supérieures à cinq atmosphères.

+ + + + +

Lorsque naquirent les catalyseurs Fischer, la première tendance fut de les considérer comme une juxtaposition de constituants sous la forme d'un mélange très intime mais pratiquement sans liaison chimique. Le support, par exemple, ne serait qu'un agent de dispersion. Mais les recherches montrèrent rapidement que cette façon de voir péchait par un excès de simplicité et qu'en réalité il était indispensable de prendre en considération des réactions plus ou moins complètes entre ces différents constituants "coprécipités", réactions conduisant à des formes chimiques complexes susceptibles de jouer un rôle essentiel dans la catalyse de la synthèse.

On sait aujourd'hui que l'activité d'un catalyseur est étroitement liée à sa composition chimique et à son état physique. Les proportions relatives des divers constituants, les conditions de précipitation ainsi que les traitements ultérieurs conditionnent d'une façon majeure le comportement d'une masse de contact. Aussi s'est-on attaché, en utilisant surtout des méthodes physiques d'investigation, à obtenir des précisions sur la constitution chimique et la structure des catalyseurs.

Les effets de la réduction par l'hydrogène dépendant nécessairement des états de combinaison des constituants réductibles, il importe de faire le point des connaissances actuelles sur la composition chimique des masses de contact de la synthèse Fischer.

+ + + + +

Composition chimique

Avant précipitation, les constituants du catalyseur sont en présence sous la forme suivante : le métal actif et les promoteurs à l'état de sels solubles (nitrates), le support de silice sous forme de gel ou plus souvent de kieselguhr; de son côté l'agent précipitant est généralement un carbonate alcalin.

Si certains composés, comme les hydroxydes ou les carbonates basiques, ont été facilement identifiés dans le produit précipité, ce n'est par contre que dans ces dernières années que des éclaircissements ont pu être apportés sur l'existence dans la masse de contact de certaines combinaisons moins bien définies. La diffraction de rayons X en particulier s'est révélée très féconde pour l'identification de composés difficilement décelables jusqu'alors par des moyens chimiques. De Lange et Visser (7), puis Craxford (8) ont ainsi observé dans les catalyseurs à support de kieselguhr l'existence d'hydrosilicates du métal actif, résultant d'une combinaison partielle de la silice du support avec l'oxyde ou l'hydroxyde correspondant. Pernoux (9) a d'ail -

leurs montré, par des examens au microscope électronique, que le kieselguhr contient une certaine proportion de silicé floconneuse qui serait celle qui intervient dans la formation de ces silicates. C'est également par des diagrammes de Debye-Scherrer que Trambouze a pu confirmer l'existence, dans des masses catalytiques au nickel, d'un hydroaluminate qu'il avait déjà identifié par voie chimique (10). Enfin cette même technique a permis à Hofer et à ses collaborateurs de préciser l'influence, dans un catalyseur au fer, de l'anion du sel ferrique mis en jeu (11).

Si l'utilisation de méthodes physiques d'investigation a souvent permis de résoudre en tout ou en partie des problèmes qui dépassent les possibilités de l'analyse chimique traditionnelle, il nous faut citer toutefois le travail original de Trambouze (10) qui a mis au point une méthode chimique de séparation et d'identification de diverses combinaisons chimiques contenues dans un catalyseur Fischer au nickel avant traitement thermique réducteur. En utilisant des procédés de dissolution sélective, il a prouvé que la masse séchée à l'étuve contenait un hydroaluminate de nickel et en outre qu'un chauffage à température plus élevée favorisait la formation d'un hydrosilicate du même métal.

+ + + + +

Structure et texture des catalyseurs Fischer

L'existence, dans un catalyseur non réduit, d'autres combinaisons que les hydroxydes ou les carbonates permet de prévoir la présence, dans ce solide, de nombreuses phases cristallines dont certaines peuvent présenter des anomalies de structure. Grâce aux méthodes de diffraction de rayons X, il est maintenant établi que des hydrosilicates et des hydroaluminates, de structure feuilletée, sont présents dans la masse de contact non réduite (7)(12). Cette même technique a montré qu'un catalyseur fraîchement réduit ne présente pas les raies normales du métal actif, et que celles-ci n'apparaissent

qu'après une utilisation prolongée en synthèse, qui a pour effet de faire croître les cristallites du métal (8)(13).

L'examen des textures a surtout été réalisé au moyen de la méthode B.E.T. de mesure des surfaces par adsorption d'azote à -195°C . C'est ainsi qu'il a été démontré que le kieselguhr joue un rôle primordial à plus d'un titre dans la masse de contact. Bien qu'il soit doté lui-même d'une assez faible surface, son utilisation comme support évite une diminution excessive de la surface du catalyseur au cours de la réduction (13)(14). Par la même méthode, Craxford a montré d'une part que le kieselguhr subit, au cours de la préparation des catalyseurs, des modifications profondes qui rendent sa structure plus poreuse, et d'autre part que l'hydrosilicate formé au cours de l'élaboration d'une masse catalytique protège ce dernier contre l'agglomération (14). De son côté, Teichner (15) a étudié de la même manière les variations de la surface spécifique des supports de kieselguhr suivant les traitements auxquels ils sont soumis.

Brunauer et Emmett (16), effectuant des mesures d'adsorption d'azote et d'oxyde de carbone sur des catalyseurs au fer, montrèrent qu'il importe de faire une distinction entre surface totale et surface active, et précisèrent l'utilité des promoteurs qui, tout en diminuant la surface totale, n'en augmentent pas moins l'activité du catalyseur. Des travaux du même ordre furent entrepris par Anderson et ses collaborateurs (17) sur des catalyseurs Fischer au cobalt. Ces auteurs observèrent que l'oxyde de carbone ne s'adsorbe chimiquement que sur une partie de la surface du solide qui, seule, est active. Prettre et Geopfert (18), de leur côté, montrèrent que cette surface active se comporte de manière hétérogène lors de l'adsorption activée de certains gaz.

o o

o

En résumé, les catalyseurs Fischer à support de kieselguhr se révèlent essentiellement hétérogènes : les combinaisons chimiques en sont multiples, certaines d'entre elles étant simplement amorcées; leur structure et leur texture sont variées et, de par leur fragilité, facilement modifiées soit sous l'effet de la chaleur, soit par la réduction, soit encore au cours de la synthèse. Quant à la surface active de ces masses catalytiques, les expériences d'adsorption chimique ont démontré qu'elle se comporte différemment vis-à-vis de chacun des réactifs.

° °
°

L'étude de la réduction ne semble avoir été abordée que sur le plan industriel, les expérimentateurs s'attachant surtout à déterminer les vitesses de passage du gaz et le régime optimum de température de l'opération. Cette phase ultime de la transformation d'une masse de contact revêt cependant une importance considérable. C'est au cours de la réduction que le catalyseur acquiert l'activité qui lui manquait jusqu'alors. Les individualités chimiques présentes avant cette opération sont plus ou moins profondément modifiées, leur réduction pouvant être plus ou moins complète. La structure, l'état de surface subissent des modifications résultant de variations de composition chimique.

Cette phase importante de l'élaboration des masses de contact réclamerait d'être observée sous des aspects divers, avec des méthodes d'investigations très différentes. Dans notre travail, c'est sous l'angle cinétique que nous l'avons étudiée, nous attachant à déterminer les vitesses de réduction des différentes combinaisons identifiées dans le catalyseur et à observer l'influence de certains constituants sur le déroulement de cette réduction.

Nous avons d'abord déterminé (chapitre I) la composition chimique du catalyseur au nickel ayant servi pour nos expériences. Les résultats nous ont conduit à préparer isolément les divers compo-

sés qui s'y rencontrent afin d'en étudier le comportement à la réduction. La chaleur modifiant la composition de ces combinaisons comme celle du catalyseur lui-même, nous avons ensuite observé leur comportement sous l'effet d'un traitement thermique déterminé (chapitre III). Ce n'est qu'après un tel traitement qu'il est possible d'étudier la cinétique de la réduction (chapitres IV et sq.). Le second chapitre est consacré aux méthodes utilisées pour suivre l'évolution chimique résultant d'un traitement thermique ou réducteur.

CHAPITRE PREMIER

CONSTITUTION CHIMIQUE DU CATALYSEUR CI 40 AU NICKEL

Le catalyseur que nous avons étudié est à base de nickel et contient comme promoteurs des oxydes de manganèse et d'aluminium. Il est déposé sur un support constitué par un kieselguhr sélectionné, non calciné, et traité aux acides chlorhydrique et nitrique. Il est préparé par voie humide (19). Cent grammes de nitrate de nickel 20 g. de nitrate de manganèse et 15 g. de nitrate d'aluminium sont dissous dans 400 cm³ environ d'eau distillée. On y ajoute 24 g. de kieselguhr qui sont maintenus en suspension par agitation. Les cations sont alors précipités à l'aide de 120 cm³ d'une solution contenant 84 g. de carbonate de potassium. La bouillie obtenue est portée à l'ébullition pendant 10 minutes, puis filtrée sur buchner. Le gâteau est lavé huit fois, en le remettant chaque fois en suspension dans 600 cm³ d'eau distillée. Le produit est alors porté à 110° dans une étuve où est établi un courant d'air pour accélérer le séchage, afin de limiter autant que possible l'oxydation des ions manganèse qui rendrait le catalyseur inactif.

Cette manière de procéder est absolument empirique. Elle conduit à une masse de contact dont la composition pondérale et les états de combinaison doivent être précisés. Il convient de rechercher d'abord ce qu'il advient des ions Ni^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} au cours de l'opération qui vient d'être décrite.

La littérature offre peu de renseignements sur les composés obtenus en précipitant les ions nickel par un carbonate neutre alcalin. Il est toutefois certain que le sel qui précipite est un carbonate basique, ce mode de préparation ne conduisant jamais au carbonate neutre normal (20)(21). La réaction des carbonates alcalins sur des solutions de sels manganoux conduit également à des carbonates basiques hydratés dans les conditions choisies pour la

préparation du catalyseur, car il n'est possible d'obtenir le carbonate neutre pur qu'en effectuant la précipitation au moyen d'un bicarbonate alcalin ou dans un milieu saturé de gaz carbonique (21)(22).

Quant à l'action des carbonates alcalins sur les sels d'aluminium, elle est assez controversée. Les précipités obtenus sont en effet très mal définis. Plusieurs auteurs s'accordent pour dire qu'on fabrique ainsi, non pas de l'alumine hydratée, mais une combinaison où l'alumine se trouve partiellement sous forme de carbonate. (23)(24)(25) De plus le composé obtenu serait différent selon l'anion du sel d'aluminium mis en jeu. Toutefois, il s'agirait là d'une combinaison peu stable, perdant déjà CO_2 dès 30° et dont l'hydrolyse, très rapide à la température d'ébullition, conduirait à l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$.

Tous ces carbonates basiques sont assez peu stables et lorsque le précipité est porté à l'ébullition, ils se décomposent en donnant naissance à de nouvelles combinaisons. On observe du reste à ce moment un dégagement de gaz carbonique.

C'est ainsi qu'à 100° on aboutirait au carbonate basique de nickel de formule $2 \text{CO}_3\text{Ni}, 3 \text{NiO}, 5 \text{H}_2\text{O}$. Le sel de manganèse doit également se modifier plus ou moins, aussi bien en ce qui concerne le nombre de molécules d'eau de constitution qu'en ce qui touche à la proportion de groupements CO_3Mn , encore que nous n'ayons trouvé dans la littérature aucun renseignement précis à ce sujet. Parallèlement à cet enrichissement du précipité en hydroxyde de manganèse, il se produit une réaction d'oxydation, particulièrement rapide en milieu alcalin, qui peut conduire jusqu'au bioxyde MnO_2 (26)(27).

Quant à la combinaison aluminique, nous avons vu plus haut qu'elle était complètement hydrolysée bien avant la température de l'ébullition.

Mais nous avons négligé jusqu'ici les possibilités de réactions entre les différents composés formés. Or des travaux récents ont montré que ces "interactions" existent. En 1946, de Lange et Vis-

ser (7) ont effectué une série d'études aux rayons X sur des substances préparées en précipitant par un alcali de l'hydroxyde de nickel sur du kieselguhr. Leurs diagrammes présentaient des anomalies importantes : en effet, on n'y trouvait ni les raies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ni les raies des sels de nickel utilisés. Par contre, ces diagrammes étaient pratiquement identiques à ceux d'hydrosilicates de magnésium cristallisés obtenus par Strese et Hofmann. Ils en concluaient à la formation de couches lamellaires constituées par des feuillets d'hydroxyde de nickel intercalés entre des feuillets de silice.

L'année suivante, Mme Longuet-Escard (28) effectuait la synthèse de silicates de nickel présentant des structures du type Antigorite en chauffant dans un tube scellé en pyrex une suspension aqueuse d'hydroxyde de nickel, la silice étant apportée par les parois de verre du récipient. Elle attribuait au composé obtenu la formule $3 \text{NiO}, 2 \text{SiO}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, déduite de celle de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. En 1948, le même auteur synthétisait un aluminat de nickel hydraté par précipitation simultanée, à l'aide d'un alcali, d'hydroxyde de nickel et d'alumine à partir du mélange en proportions convenables des solutions des chlorures des deux métaux. Le diagramme de rayons X du produit obtenu présente des raies élargies différentes de celles de l'alumine, de l'hydroxyde de nickel et du spinelle NiAl_2O_4 . L'état de cristallisation de ce composé s'améliore par chauffage dans l'eau à 100° . Le corps ainsi obtenu a la composition $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{NiO}, n \text{H}_2\text{O}$, et il possède une structure en feuillets, tout-à-fait semblable à celle de certaines argiles. D'autre part, l'auteur signale que si l'on prépare séparément les deux hydroxydes et qu'on les mélange ensuite puis les chauffe dans les conditions ci-dessus, on aboutit exactement au même composé. Enfin, en faisant varier les proportions des réactifs, il est possible d'obtenir ainsi toute une gamme d'aluminates qui donnent un diagramme inchangé jusqu'à ce qu'apparaissent les raies de l'hydroxyde de nickel, ce qui s'observe à partir d'une concentration en NiO correspondant à $\text{Al}_2\text{O}_3, 15 \text{NiO}$ (29).

Il est aisé de voir que les conditions de préparation des catalyseurs Fischer au Nickel telles que nous les avons décrites plus

haut se rapprochent considérablement de celles où se sont placés ces auteurs pour préparer des hydrosilicates ou des hydroaluminates de nickel.

Ces considérations ont amené Trambouze à étudier de près la composition chimique de ces catalyseurs. Comme nous l'avons déjà indiqué, ce chercheur (10) a pu définir, dans de telles masses de contact, la répartition de ce métal dans les divers états de combinaison que nous venons d'énumérer.

Le séchage à l'étuve dans un courant d'air ne fait encore que rendre plus complexe la composition définitive du catalyseur. Il entraîne en effet une transformation des carbonates basiques en composés moins riches en CO_2 et en eau de cristallisation. Une partie du nickel et du manganèse se trouve donc ramenée ainsi à l'état d'hydroxyde. L'action conjuguée de la chaleur et du courant d'air a alors pour effet de faire passer, ici encore, les ions Mn^{++} à l'état d'oxyde supérieur.

Si, par ailleurs, l'on n'exclut pas la possibilité pour le manganèse de donner lieu à la formation d'hydrosilicate et d'hydroaluminate, au même titre que le nickel, la masse catalytique se révèle être d'une extrême complexité, puisqu'à ce stade de son élaboration nous pouvons dresser la liste suivante de ses constituants probables :

- hydroxyde de nickel
- carbonate basique de nickel
- hydrosilicate de nickel (très faibles quantités)
- hydroaluminate de nickel
- hydroxyde de manganèse
- produit d'oxydation de l'hydroxyde de manganèse
- carbonate basique de manganèse
- hydrosilicate de manganèse (?)
- hydroaluminate de manganèse (?)

TABLEAU I

COMPOSITION CHIMIQUE DU CATALYSEUR CI 40 AU NICKEL

Nature de la combinaison	Teneur exprimée en grammes de métal dans 100 g. de catalyseur .	Taux de répartition de l'élément entre ses combinaisons en %	Teneur exprimée en poids d'oxydes
Nickel total	26,9		34,3
Hydroxyde, oxyde, carbonate basique de Ni	17	63 (T) ⁺	
Hydroaluminat de nickel	10	37 (T)	
Hydrosilicate de nickel	0	0 (T)	
Manganèse total	5,0		
Hydroxyde, carbonate basique de manganèse	3,55		4,6
Bioxyde de manganèse	1,45		2,3
Aluminium	1,3		2,4
Gaz carbonique (sous forme de carbonates basiques de nickel et de manganèse)	7,0		7,0
Kieselguhr			
exprimé en matière anhydre	28,4		28,4
" en matière première hydratée	31,5		
Eau (déduite des expériences de traitement thermique, ch. III p.)	20		20

+ Cf remarque p.19

Alumine hydratée
kieselguhr

o o

o

Analyse quantitative du catalyseur CI 40

L'analyse du catalyseur tel qu'il se présente au terme de son séchage à 110°, analyse effectuée suivant les méthodes décrites au chapitre II, a fourni les résultats groupés dans le tableau I, page 13.

L'examen de ces valeurs appelle les remarques suivantes :

1) Il est pratiquement impossible de déterminer dans quelles proportions l'alumine et la silice se trouvent combinées à l'état d'hydrosilicate ou d'hydroaluminate.

2) A ce stade de l'élaboration du catalyseur, le rapport $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans l'aluminate de nickel a obligatoirement une valeur élevée. En effet, d'après Trambouze, 37 % du nickel total sont combinés sous forme d'aluminate. Or le catalyseur ne contient qu'environ 2,5 % d'alumine. Dans le cas extrême où l'on admet que celle-ci se trouve entièrement combinée à l'oxyde de nickel, le rapport $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ n'en est pas moins supérieur à 5.

3) Une partie importante du manganèse ne se trouve pas à l'état manganeux mais sous forme de bioxyde. Le bilan de la réduction du catalyseur s'en trouvera modifié, puisque le bioxyde de manganèse est réduit par l'hydrogène en oxyde manganeux.

4) Les carbonates basiques représentent une fraction très importante des combinaisons qui forment le catalyseur. Pour un calcul grossier, on peut admettre un partage proportionnel des 7 % de CO_2 entre le nickel et le manganèse, soit 5,8 % pour le nickel non combiné à l'état d'aluminate. Le rapport CO_2/Ni étant égal à 0,37 dans le composé de formule $2 \text{CO}_3\text{Ni}, 3 \text{NiO}, 5 \text{H}_2\text{O}$, la proportion de nickel se trouvant à l'état de carbonate basique s'élèverait donc à 15,5 %

soit la presque totalité.

5) Enfin, les travaux de de Lange et Visser aussi bien que ceux de Mme Longuet-Escard semblent bien indiquer qu'il ne faut pas éluder la possibilité d'un début de formation d'hydrosilicates à ce stade de l'élaboration du catalyseur. Cependant, les recherches de Trambouze n'en ayant pas révélé la présence, ce composé ne doit exister encore qu'en faible quantité.

o o

o

Il découle immédiatement de cette brève étude sur la composition du catalyseur CI 40 au nickel qu'IL N'EST PAS POSSIBLE D'EN ETUDIER LA REDUCTION PUIS D'INTERPRETER LES RESULTATS COMME S'IL S'AGISSAIT D'UN PHENOMENE UNIQUE ET HOMOGENE. La substance étant constituée d'un certain nombre de combinaisons dont le comportement vis-à-vis de l'hydrogène est différent, les mesures effectuées ne traduiront que la résultante d'un ensemble de réactions plus ou moins complexes, progressant à des vitesses différentes et selon des mécanismes distincts.

Aussi paraît-il nécessaire de décomposer l'évolution complexe en une "somme" de processus élémentaires dont l'étude individuelle puisse être menée à bien.

C'est ainsi que nous avons préparé (Cf chapitre II) de l'hydroxyde pur, un carbonate basique et deux aluminates de nickel, ainsi qu'un hydrosilicate et un hydroxyde précipité sur kieselguhr.

Tous ces composés ont été d'abord étudiés en vue d'établir leur comportement sous l'effet d'un traitement thermique.

Connaissant ces résultats, nous avons alors pu faire une étude systématique de la cinétique de la réduction de ces différentes substances, afin de pouvoir interpréter celle du catalyseur lui-même.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I PREPARATION DES COMPOSES ETUDIES EN REDUCTION

Hydroxyde de nickel

L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a été préparé pur et exempt d'alcali par la méthode de Teichmann (30) : une quantité donnée de nitrate de nickel pur est mise en solution dans l'eau distillée. L'hydroxyde en est précipité à l'aide d'une solution de potasse pure. Le gel est alors filtré sur buchner et lavé rapidement. Le gâteau obtenu, qui demeure fortement imprégné de l'agent précipitant, est ensuite dissous dans l'ammoniaque et l'hydroxyde est précipité à nouveau par ébullition. Le composé ainsi obtenu est pulvérulent. Il se filtre et se lave facilement. Le produit lavé à fond est ensuite séché à l'étuve à 110°C .

Carbonate basique de nickel

Le carbonate de nickel est obtenu à partir de nitrate de nickel hydraté et de carbonate de potassium. La précipitation a été effectuée dans les conditions de concentrations réalisées dans la préparation du catalyseur. Après précipitation, la bouillie est portée à l'ébullition puis filtrée. Le gâteau est lavé à fond jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Il est ensuite séché à l'étuve à 110°C .

Hydroxyde de nickel déposé sur kieselguhr

La précipitation d'hydroxyde de nickel sur kieselguhr a

été effectuée dans les conditions même de la préparation du catalyseur, la quantité de nitrate de nickel étant de 100 g. pour 24 g. de kieselguhr. L'agent précipitant utilisé est la potasse. La bouillie obtenue est portée à l'ébullition, filtrée et lavée jusqu'à neutralité. Le séchage est effectué à 110°C.

Hydrosilicate de nickel

=====

Ce composé a été préparé en faisant réagir entre eux un gel de silice et un gel d'hydroxyde de nickel fraîchement précipités intimement mélangés et placés dans un autoclave à 200°C pendant sept jours. Le produit de la réaction est ensuite filtré, lavé et séché à l'étuve à 110°C.

Aluminates de nickel

=====

Nous avons préparé deux aluminates de nickel contenant des proportions différentes de nickel : $\text{Al}_2\text{O}_3, .2 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$ d'une part, et $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ NiO}, n' \text{ H}_2\text{O}$ d'autre part. Les matières premières sont le nitrate de nickel, le nitrate d'aluminium et la soude pure. Les nitrates en quantités calculées sont dissous dans l'eau distillée. On y ajoute très progressivement la solution de soude, tout en agitant. Après précipitation, la bouillie est portée une demi-heure à l'ébullition puis filtrée sur buchner. Elle est ensuite lavée jusqu'à neutralité puis séchée à 110°C.

o o

o

II METHODES DE DOSAGE

Nickel

=====

L'élément dont il est le plus important de connaître le taux dans les substances à réduire est évidemment le nickel. Ce ca-

tion a été dosé par la méthode de Tschugaeff-Brunck, qui consiste à le précipiter à l'état de nickel-diméthylglyoxime. Il faut évidemment opérer sur une solution qui soit débarrassée de la silice et de l'alumine. La dissolution du nickel est réalisée par une attaque acide. La liqueur est ensuite additionnée d'un excès d'ammoniaque, puis filtrée. A la solution ammoniacale bleue de nickel est alors ajouté un fort excès d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime. Le précipité rouge obtenu est filtré sur un creuset de verre fritté, lavé à l'eau chaude, puis séché à 110°C et pesé ⁴⁾.

Manganèse

Le taux de manganèse total a été déterminé par un dosage volumétrique classique qui consiste à oxyder tout le métal à l'état de bioxyde à l'aide du persulfate d'ammonium, puis à dissoudre ce bioxyde dans une solution titrée de sulfate ferreux dont l'excès est dosé en retour par une solution de permanganate.

Une partie du manganèse se trouvant à l'état de bioxyde, composé réductible par l'hydrogène, il convient de doser ce métal sous ce dernier état. Nous avons utilisé pour cela une méthode volumétrique. Un certain poids de catalyseur est additionné de 10 cm³ d'acide oxalique demi-normal et d'une petite quantité d'acide sulfurique à 25 %. On chauffe doucement jusqu'à disparition de toute trace de couleur brune. Le bioxyde passe à l'état de sulfate manga-

⁴⁾ Trambouze a mis en évidence et dosé les différentes combinaisons du nickel dans le catalyseur qui fait l'objet de notre étude (10). La méthode qu'il a mise au point consiste d'abord à "dissoudre ou décomposer sélectivement chacune des combinaisons dont la présence est envisagée". C'est ainsi qu'il dissout les carbonates basiques et l'hydroxyde de nickel dans l'ammoniaque concentrée, l'oxyde dans le mélange ammoniaque-chlorure d'ammonium. L'hydroaluminat est mis en solution par une attaque nitrique; quant à l'hydrosilicate, il faut le soumettre à une fusion alcaline.

Le nickel de ces différentes combinaisons, une fois mis en solution, était alors dosé par une méthode maintenant classique : la polarographie.

Pour l'évaluation de la teneur des catalyseurs en hydroaluminat et en hydrosilicate de nickel, nous nous sommes donc référés aux résultats de Trambouze et nous reproduisons simplement ici les valeurs qu'il a trouvées dans ses mesures.

neux. On dose alors l'excès de réducteur par une solution de permanganate de potassium.

Alumine

=====

L'alumine totale, combinée ou non, a été dosée en utilisant la propriété de l'acétate d'aluminium de s'hydrolyser à chaud en acide acétique et acétate basique insoluble, les acétates de nickel et de manganèse restant inaltérés.

Cette méthode de dosage ne fournit sans doute pas des résultats rigoureusement quantitatifs, mais il est sans intérêt ici de connaître le taux d'alumine avec une grande précision.

La liqueur, préalablement débarrassée de la silice, s'il y a lieu, est neutralisée par du carbonate de sodium puis acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique. On y ajoute alors un gramme d'acétate de sodium. Après dilution, on porte à l'ébullition. L'acétate basique précipite. Après filtration, et calcination, on obtient donc le poids d'alumine.

Kieselguhr

=====

Le support du catalyseur est constitué par un kieselguhr naturel de Californie, répondant à l'appellation Filter-Cel et préalablement traité aux acides. Il contient de faibles doses d'impuretés qui sont combinées à la silice (31).

La quantité de kieselguhr contenue dans le catalyseur a été déterminée par la pesée du résidu après une attaque par l'acide sulfurique à l'ébullition. La liqueur est ensuite diluée et filtrée. Le filtre est lavé plusieurs fois à l'eau chaude puis séché et calciné à 800°C. On obtient ainsi le taux de kieselguhr anhydre de la substance.

Une calcination a permis par ailleurs de déterminer la quantité d'eau contenue dans le kieselguhr, dans les conditions de stockage.

Carbonates

Le gaz carbonique des carbonates basiques est facile à doser en le déplaçant par l'acide sulfurique, par exemple. L'opération s'effectue au moyen d'un petit appareil composé de deux ballons de 25 cm³ montés en barboteurs (35). L'échantillon à analyser est introduit dans l'un d'eux, avec un peu d'eau distillée. L'autre est rempli d'acide sulfurique pur. L'appareil est pesé. Par aspirations et compressions alternées, on fait alors passer l'acide sulfurique sur la poudre : le carbonate est décomposé et le gaz carbonique se dégage. La réaction terminée, on purge l'appareil et pèse à nouveau. La perte de poids donne le taux de CO₂ de l'échantillon.

° °
°

III ETUDE DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA REDUCTION

Les expériences ont été effectuées au moyen de deux appareillages de types différents. L'un a permis, par enregistrement des pertes de poids de la substance en fonction du temps, d'étudier les effets du traitement thermique préalable ainsi que la progression de la réduction par l'hydrogène. L'autre appareil, par des mesures pression-temps, a fourni des résultats sur l'intervention de la phase gazeuse dans le déroulement de la réduction. Il a permis en outre d'effectuer en toute sécurité des observations qui exigeaient des temps de réaction extrêmement longs, l'appareil ne nécessitant pas de surveillance.

T e c h n i q u e p o n d é r a l e

L'action du traitement thermique sur les différents composés qui font l'objet de ce travail a été suivie par thermogravimétrie; les variations de poids de l'échantillon étaient enregistrées au cours d'une montée linéaire de température en atmosphère inerte.

Les études cinétiques de réduction à pression constante ont été menées à bien par la même technique, à température constante, en atmosphère d'hydrogène.

L'appareil est représenté sur la figure 1. La nacelle contenant la substance est suspendue par un fil métallique fin à un crochet fixé sous l'un des plateaux d'une "balance". La balance est munie d'un micromètre et d'un excellent amortisseur qui supprime complètement les oscillations du fléau. On peut ainsi noter à chaque instant le poids actuel de l'échantillon traité.

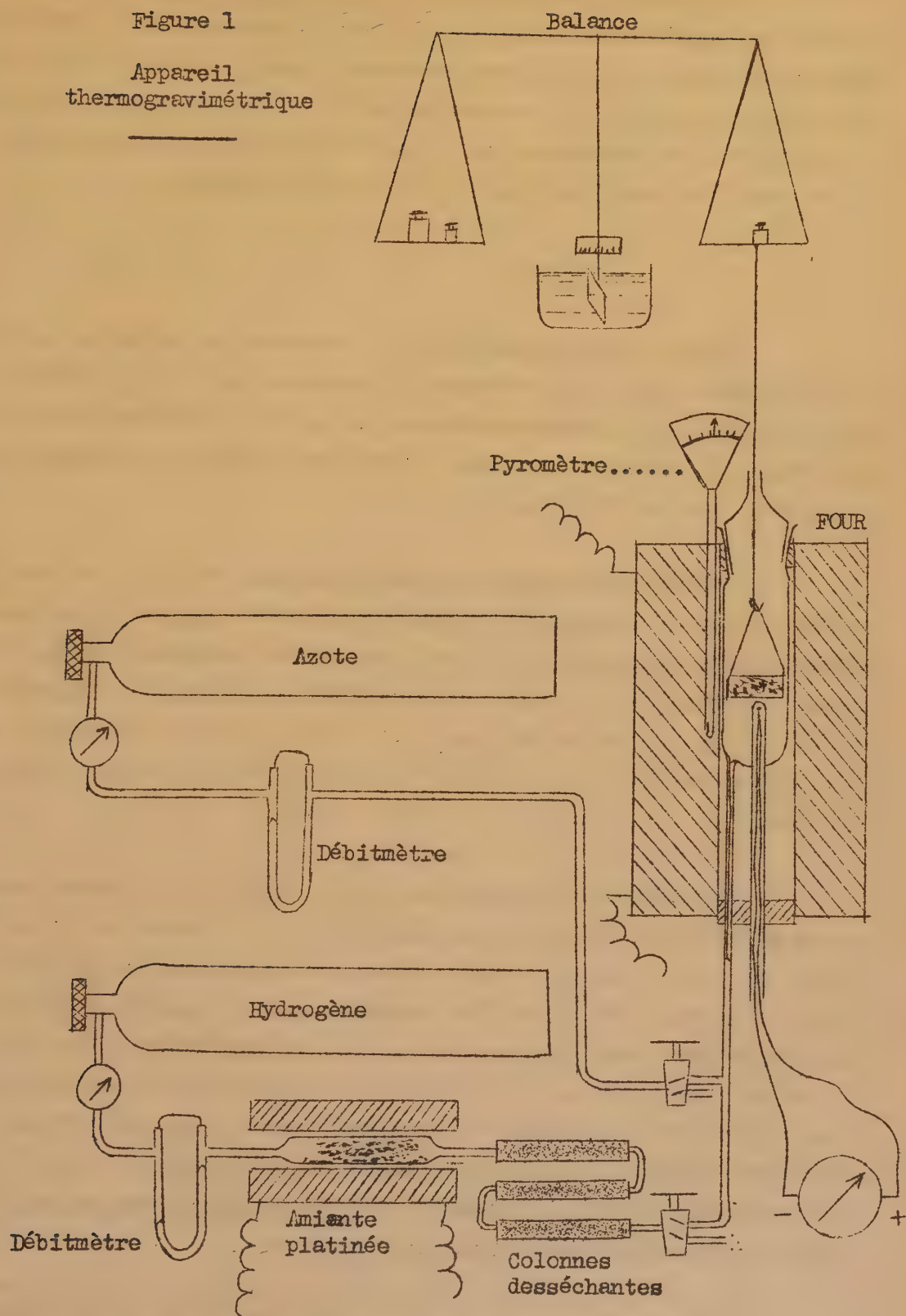
Le four est chauffé électriquement et sa température est maintenue constante au degré près à l'aide d'un pyromètre Chèvenard.

La nacelle est entourée d'une enceinte close en pyrex qui permet de la placer dans une atmosphère contrôlée. A la base de cette gaine débouche un tube capillaire par lequel le gaz accède à la substance. Ce tube est relié à un jeu de robinets à deux voies parallèles permettant l'envoi alterné de deux gaz dans l'enceinte, la substitution s'effectuant à peu près instantanément.

Par ailleurs, un tube à fond fermé en verre mince soudé à la base de l'enceinte permet d'introduire un thermocouple en alumel-chromel qui fournit avec précision la température régnant juste en-dessous du fond de la nacelle.

L'avantage de cette méthode est qu'il est possible de suivre des variations de poids assez rapides, sans perturber le déroulement de la réaction. Toutefois, la précision des mesures dépend directement de l'inertie de la balance, la présence de l'amortisseur augmentant encore cette inertie dans des proportions notables. Pour que la méthode fournisse de bons résultats, il faut l'utiliser dans des limites bien déterminées, la vitesse propre de déplacement du fléau devant toujours être élevée par rapport à celle du phénomène, si l'on exprime ces deux vitesses dans les mêmes unités.

Figure 1
Appareil
thermogravimétrique



Des essais préalables ont été effectués pour déterminer ces limites et connaître le poids de substance optimum et les vitesses mesurables avec une précision satisfaisante. Pratiquement, les résultats sont excellents tant que la perte de poids ne dépasse pas la valeur de 100 milligrammes par minute. Pour les substances que nous avons étudiées, ceci implique des charges de l'ordre du gramme.

o o
o

L'azote utilisé pour établir l'atmosphère inerte des montées de température est un gaz très pur, au minimum 99,98 % N_2 , spécialement distillé pour l'industrie du nylon. Avant de pénétrer dans le four son débit est contrôlé de façon à établir une vitesse de passage identique d'un essai à l'autre.

L'hydrogène servant à la réduction est fabriqué par voie électrolytique et contient de faibles quantités d'oxygène. Il en est débarrassé par passage sur de l'amiante platinée portée à 250°C. L'eau formée est absorbée dans une série de tubes desséchants à anhydride phosphorique, potasse et gel de silice teinté aux sels de cobalt. Un débitmètre est placé sur le trajet du gaz en amont du four à amiante platinée.

En général les expérimentateurs prennent la substance sous forme pulvérulente et la placent dans cet état à l'intérieur d'une nacelle, en couche plus ou moins épaisse. Ce mode opératoire présente l'inconvénient qu'au cours d'une réduction par un courant d'hydrogène une grande partie du gaz franchit la nacelle sans avoir été au contact du solide. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons construit une nacelle dont le fond possède une section à peine inférieure à celle de l'enceinte où elle est placée. De plus, ce fond est percé de trous très nombreux, si bien que presque tout l'hydrogène traverse la nacelle au lieu d'en lécher simplement les parois.

La substance est agglomérée à faible pression en pastilles d'un demi-millimètre d'épaisseur. Ces pastilles sont divisées en un

certain nombre de fragments qui sont placés pêle-mêle dans la nacelle.

Cette manière d'opérer est sans doute imparfaite et sujette à critique. Elle présente toutefois l'avantage de contraindre la majeure partie du gaz à lécher la substance sur une très grande surface car ces pastilles acquièrent une grande porosité lorsqu'elles ont subi le traitement thermique qui précède toute réduction. De plus, on se rapproche ainsi des conditions industrielles.

Mode opératoire pour un traitement thermique

=====

L'action de la chaleur sur le catalyseur au nickel et sur ses constituants a été étudiée en observant les pertes de poids de la substance sous l'effet d'une TEMPERATURE LINEAIREMENT CROISSANTE.

Un poids connu de la substance, préparée comme il a été dit, est suspendu dans le four, à température ambiante. L'ampoule est baignée par un courant d'azote de 5 litres/heure. La montée de température se fait à raison de 3 degrés par minute.

Des lectures de température et de poids à intervalles réguliers permettent de tracer la courbe de perte de poids en fonction de la température. Les résultats de ces mesures sont étudiés au chapitre III.

Mode opératoire pour une réduction.

=====

Une expérience de réduction comprend deux opérations successives.

La première phase comprend une montée de température à une vitesse déterminée en atmosphère d'azote jusqu'à un palier qui est fixé à 450°C. Le four est maintenu à cette température pendant un temps bien déterminé. Au cours de cette opération, la substance subit les transformations prévues par l'étude du traitement thermique. La température du four est ensuite ramenée à la valeur à laquelle

doit s'effectuer la réduction.

Vient alors la réduction proprement dite. Le courant d'azote est interrompu brusquement et l'hydrogène est envoyé sur la substance à une vitesse connue. L'évolution du phénomène est suivie par des lectures de poids à intervalles de temps réguliers, plus ou moins rapprochés suivant la rapidité de la réduction. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe de perte de poids du solide en fonction du temps et, par conséquent, de connaître la vitesse de la transformation.

Expérimentation par mesures de pressions

Une étude complète du phénomène exige de connaître l'ordre de la réaction par rapport au gaz réducteur, ce qui est difficile au moyen de l'appareillage précédent. En effet, l'opération à des pressions différentes exigerait de diluer l'hydrogène au moyen d'un gaz inerte, de l'azote par exemple. Mais ce gaz, malgré son inertie chimique, n'en introduirait pas moins une concurrence d'adsorption sur le solide qui fausserait les résultats. D'autre part, l'utilisation de cette méthode exigerait un grand nombre d'expériences, chacune d'entre elles ne permettant d'établir qu'un point sur la courbe de variation de poids en fonction de la pression.

Un appareil clos où la pression variable d'hydrogène puisse être contrôlée convient donc mieux. Il faut toutefois qu'il s'agisse d'un système dynamique où le gaz circule et non d'un système statique car l'atmosphère autour du solide doit être constamment renouvelée en hydrogène pour que les mesures cinétiques soient exactes. D'autre part, si les gaz ne circulent pas, le phénomène de diffusion thermique entre en jeu, le gaz léger se concentrant dans les parties chaudes de l'appareil (32). Pour la même raison, les tubes d'entrée et de sortie de l'ampoule réactionnelle doivent être capillaires.

Ces réserves étant faites, la supériorité du récipient clos, où l'expérience se déroule en circuit fermé, semble donc incon-

testable. Le principe d'une telle expérience est simple : une quantité donnée de gaz est introduite dans l'appareil en début d'expérience. On fait circuler ce gaz sur le composé à réduire. La vapeur d'eau qui se forme est condensée. La lecture d'un manomètre branché sur le circuit renseigne alors sur la vitesse du phénomène.

Toutefois, l'opération présente certaines difficultés : l'une d'elles réside dans le fait de faire circuler les gaz sur la substance à une vitesse convenable et suffisamment constante.

D'autre part, l'expérience reposant sur des lectures de pression, il est essentiel d'effectuer une décomposition et une désorption poussées de la substance avant d'aborder la réduction. En particulier, lorsque le solide contient des carbonates, une élimination tant soit peu incomplète du gaz carbonique entraînerait des erreurs considérables, chaque molécule de CO_2 pouvant consommer dans certaines conditions quatre molécules d'hydrogène :



Nous avons construit l'appareil représenté dans la figure 2 : un four F contrôlé par un thermo-couple Alumel-chromel et maintenu à température fixe, au $1/2$ degré près, au moyen d'un pyromètre Chèvenard, contient l'ampoule réactionnelle A où est placée la substance à réduire. Les gaz, mis par une pompe électrostatique en verre, type Porter, Bardwell et Lind (33) - que nous avons légèrement modifiée pour agir sur le débit [†]) - circulent dans le sens

[†]) La pompe de circulation de Porter, Bardwell et Lind (figure 3) consiste en un tube borgne en pyrex couissant dans un cylindre également en pyrex. Ce dernier est entouré d'un solénoïde et porte à sa base un étranglement rodé obturé par un clapet en verre soufflé. La base du piston est percée d'un trou dans lequel s'ajuste un autre clapet. Une tige de fer doux est scellée dans le piston. Le courant "rupté" du solénoïde imprime ainsi au piston un mouvement alternatif qui fait circuler les gaz par le jeu des clapets.

Pour éviter la chute brutale du piston sur le fond du cylindre à chaque pulsation, ces auteurs avaient placé aux bornes du rupteur une dérivation qui maintenait dans le solénoïde un courant résiduel.

Nous avons modifié ce dispositif de la manière suivante : le rupteur consiste en une lame mince d'acier soudée en bout d'axe d'un

indiqué par les flèches et rencontrent sur leur chemin un saturateur-condensateur S placé dans un thermostat T dont la température est maintenue constante au moyen d'un régulateur à toluène et contrôlée à l'aide d'un thermomètre au $1/10^{\circ}$ de degré. Ce saturateur est rempli à mi-hauteur d'eau distillée. Plusieurs ballons B de différents volumes permettent de partir d'une quantité initiale variable d'hydrogène. Grâce à un manomètre M on connaît la pression des gaz dans l'enceinte à chaque instant.

Une pompe à vapeur de mercure couplée avec une pompe à palettes permet de faire le vide dans l'enceinte.

L'hydrogène servant à la réduction est purifié par passage sur de l'amiante platinée. Il est introduit une fois pour toutes dans l'appareil au début de chaque expérience.

Pour suivre l'évolution de la réaction, il suffit donc de lire la pression au manomètre. Connaissant la pression de la vapeur d'eau grâce au thermomètre placé dans le saturateur, on a la pression d'hydrogène à chaque instant.

Nous avons choisi de condenser dans un thermostat l'eau formée au cours de la réaction, de façon à maintenir constante la pression de la vapeur d'eau dans l'enceinte. Cette méthode présente sur l'absorption par des desséchants l'avantage de ne pas offrir de résistance au passage des gaz. La pompe de circulation conserve ainsi toute son efficacité.

Le mode opératoire doit être fixé avec soin pour limiter au maximum toute indétermination grave.

moteur tournant à très faible vitesse (environ 150 tours/minute). Cette lame plonge dans une cuve à mercure montée sur une vis permettant de l'élever ou de la descendre et donc de modifier le temps de contact.

Ce dispositif permet de régler le déplacement du piston, et par conséquent le débit de la pompe. Par ailleurs, il rend au piston le même service que la résistance placée en dérivation.

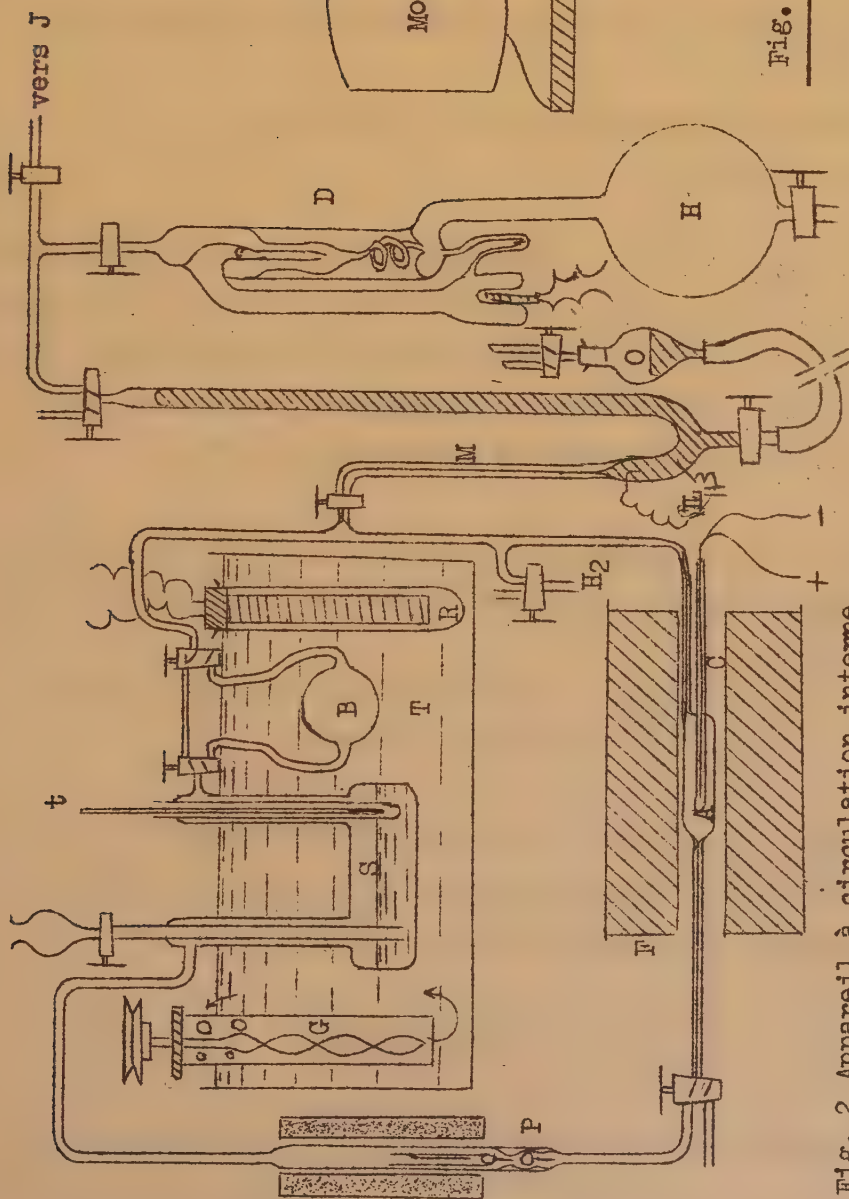


Fig. 2 Appareil à circulation interne

- A? Ampoule contenant la substance à réduire
- B. Volume additionnel
- C. Couple thermoélectrique
- D. Pompe à diffusion
- F. Four électrique
- G. Agitateur hélicoïdal en verre
- H. Ballon de mauvais vide
- J. Jauge de McLeod

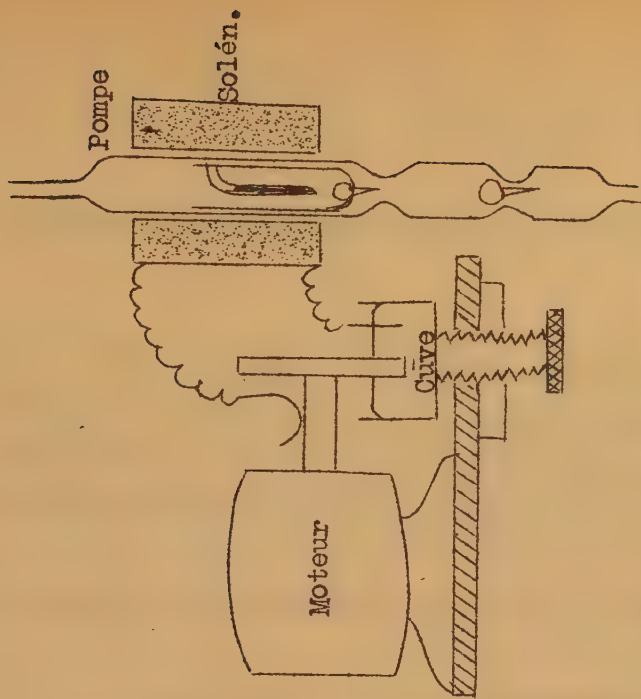


Fig. 3 Pompe de circulation des gaz

- L. Dispositif lumineux pour le réglage du niveau de mercure dans le manomètre
- M. Manomètre à mercure
- O. Vase de niveau
- P. Pompe de circulation des gaz
- R. Résistance chauffante
- S. Saturateur-condensateur
- T. Thermostat

C'est ainsi que l'introduction de l'hydrogène pour la réduction doit s'effectuer en deux temps :

a) L'ampoule est isolée et l'hydrogène introduit dans l'appareil. La pression est notée.

b) Le robinet est alors ouvert, et au même instant on lance la pompe de circulation : c'est le temps zéro. La pression au manomètre se met alors à descendre sans qu'il soit possible de lire la pression à l'instant initial, car trois phénomènes concomittants prennent place à ce moment :

1° - dépression due à l'ouverture de l'ampoule qui était sous vide.

2° - adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur.

3° - début de réaction.

D'autre part, dans des conditions de température différentes une même pression dans l'enceinte représente des quantités d'hydrogène différentes. Il est alors utile de substituer aux pressions lues sur l'appareil les volumes correspondants d'hydrogène ramenés à 0°C et 760 mm de mercure. Nous avons opéré de la manière suivante :

Un volume V_{He} d'hélium, mesuré à 0°, 760 mm Hg est introduit dans l'appareil dans les mêmes conditions que l'hydrogène, c'est-à-dire en deux temps :

1er temps : ampoule isolée, introduction de l'hélium. Pression P_1

2e temps :: ouverture de l'ampoule. Pression P_2

Ces deux mesures étant effectuées, il est possible :

1° - de connaître la pression initiale d'hydrogène au début d'une réduction; l'ouverture de l'ampoule amène en effet une dépression

$$\text{dp \%} = \frac{100 (P_1 - P_2)}{P_1}$$

2° - de connaître le volume V_x (0°, 760 mm Hg) d'hydrogène con-

sommé à chaque instant :

$$V_x = \frac{V_{He}}{P_2} (P_0 - P_x) = a (P_0 - P_x)$$

Le pourcentage de nickel réduit au même moment est donc :

$$Ni_{\text{réduit}} \% = \frac{58,7}{224 m} \times a (P_0 - P_x) = b (P_0 - P_x)$$

m étant la masse de nickel à réduire.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA COMPOSITION DU CATALYSEUR

Dans le procédé de la Ruhrchemie (34), la réduction d'un catalyseur au cobalt ou au nickel s'effectue de la manière suivante : la masse catalytique en granules est placée dans un récipient de section carrée, en un lit d'une trentaine de centimètres d'épaisseur. On la réduit alors par un rapide courant d'hydrogène, ce gaz étant préalablement porté à 450 - 460°C par passage dans un préchauffeur multitubulaire. Pour un catalyseur au cobalt, la durée de la réduction est d'environ cinquante minutes. La masse est ensuite refroidie dans un courant d'azote.

A l'échelle du laboratoire, le catalyseur est généralement réduit directement dans l'ampoule où il est ensuite utilisé en synthèse. Cette ampoule est placée dans un four et on y envoie un courant d'hydrogène froid. La température du four est alors élevée progressivement jusqu'à la valeur à laquelle doit s'effectuer la réduction.

Quel que soit le mode opératoire, ce traitement thermique réducteur provoque simultanément plusieurs réactions. Les observations effectuées par Perrin au moyen de la balance de Guichard soulignent bien la complexité des évolutions subies par le catalyseur (35). Tout d'abord, l'élévation de température produit dans la masse un certain nombre de modifications importantes. La substance contient encore de l'eau d'adsorption qui s'élimine en premier lieu. Puis s'effectue la décomposition des hydroxydes et des carbonates en oxydes anhydres. De leur côté, les aluminates et les silicates hydratés su-

bissent une décomposition et peut-être une réorganisation partielle. Parmi ces nouveaux composés, ceux qui sont réductibles sont transformés par l'hydrogène.

Une étude systématique de la réduction ne peut être faite que sur un solide incapable de subir d'autres évolutions que celles dues à l'action de l'hydrogène. Notre catalyseur et ses constituants ne répondent à cette condition que si un traitement thermique préalable en atmosphère inerte a permis d'atteindre le terme ultime des dissociations et, éventuellement, des recombinaisons.

Avant d'aborder l'examen des processus de réduction, il nous faut donc procéder à un tel traitement. L'analyse thermogravimétrique des dissociations nous fournit l'assurance de l'achèvement de ces réactions et nous donne en même temps des indications utiles sur la composition des échantillons qui seront ensuite soumis à l'action de l'hydrogène.

La thermogravimétrie a été utilisée en température linéairement croissante ($3^{\circ}/\text{minute}$). Elle a porté sur six solides différents : deux hydroxydes de nickel dont l'un est pur et l'autre déposé sur kieselguhr, un carbonate basique de nickel, deux hydroaluminates de nickel et le catalyseur CI 40.

Les courbes de la figure 4 reproduisent les pertes de poids enregistrées en fonction de la température. Le tableau II donne tout d'abord la composition de chacun des produits de départ, puis la perte de poids globale résultant du traitement. Dans les deux colonnes suivantes sont mentionnés l'intervalle de température correspondant à une décomposition importante, et l'ordre de grandeur de la perte de poids correspondante. La dernière colonne donne la composition chimique du solide au terme du traitement.

- I : Hydroxyde de nickel pur
- II : Hydroxyde de nickel déposé sur kieselgur
- III : Carbonate basique de nickel
- IV : Aluminat de nickel $Al_2O_3, 2 NiO, n H_2O$
- V : Aluminat de nickel $Al_2O_3, 6 NiO, n H_2O$
- VI : Catalyseur CI 40

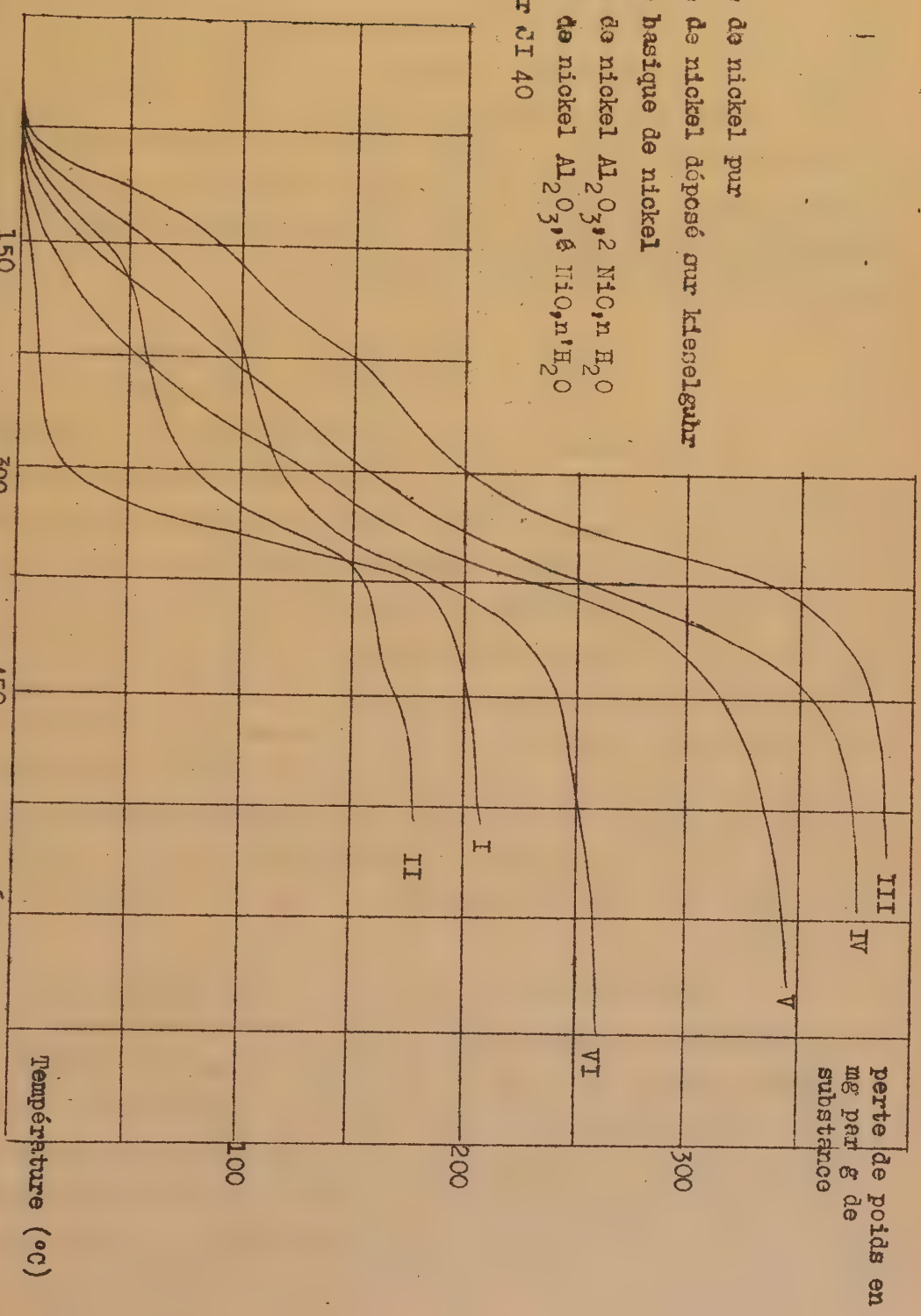


Figure 4 - Courbes de décomposition du catalyseur CI 40 et de ses constituants sous l'effet d'un traitement thermique (montée linéaire de température : 3 degrés par minute).

1. Hydroxyde de nickel pur

Malgré un séchage prolongé à l'étuve à 110°C, cet hydroxyde titre encore un peu plus de 1 % d'eau adsorbée. La perte de poids résultant d'une décomposition complète doit donc être très voisine de 21 %. La courbe I de la figure 4 montre que l'eau d'adsorption s'élimine progressivement avant 300 °C. Vers cette température apparaît la décomposition de l'hydroxyde en NiO. Elle est rapide, et pratiquement terminée un peu au-delà de 450°C. La perte de poids totale est alors sensiblement égale à la valeur théorique.

2. Hydroxyde de nickel déposé sur kieselguhr

La composition de ce solide est donnée dans la deuxième colonne du tableau II. La courbe II de la figure 4 révèle d'abord, entre 100 et 150°C, une perte de poids importante correspondant au départ de l'eau d'adsorption. A cette température s'amorce un palier faiblement incliné. Les valeurs du tableau montrent que l'eau d'adsorption n'est pas encore totalement éliminée lorsque commence la déshydratation de l'hydroxyde, puisqu'il reste encore dans la substance 11,7 % d'eau au lieu des 10,4 % théoriques. Cette différence peut s'expliquer par la présence de silice qui retarderait l'élimination des dernières traces d'eau d'adsorption. Mais elle peut également être imputée à l'existence de faibles quantités d'un hydrosilicate de nickel plus riche que l'hydroxyde en eau de constitution.

A partir de 300°C, s'effectue la décomposition de l'hydroxyde comme dans le cas du composé pur. A cette déshydratation se superposerait celle de l'hydrosilicate dont la lenteur extrême expliquerait le léger déficit de la perte de poids expérimentale (17,5 %) par rapport à la valeur théorique (18,6 %). Il est à noter enfin qu'on observe, après un palier à 400°C, une faible perte de poids au-delà de 430°C, qui serait un argument de plus en faveur de l'existence de l'hydrosilicate.

TABLEAU II

TRAITEMENT THERMIQUE DU CATALYSEUR CI 40 ET DE SES CONSTITUANTS

(Montée linéaire de température à la vitesse de 3°/minute)

Nature du composé avant traitement thermique	Composition	Perte de poids totale en %	Transformations importantes		Nature du Composé après trait. therm.
			Intervalle de température	Perte de poids en %	
Hydroxyde de nickel	98,8% $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1,2% H_2O	20,8	300-390°	19	NiO
Hydroxyde de nickel déposé sur kieselguhr	54,1% $\text{Ni}(\text{OH})_2$	17,5	90-150°	4	NiO +
	37,8% kiesel.		300-390°	8	kiesel. +
	8,0% H_2O		430-500°	1	H°silte
Carbonate basique de nickel	62,4% NiO	38,2	75-310°	21	NiO
	16,2% CO_2		310-400°	15	
	21,4% H_2O				
Aluminate de nickel $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$	23,8% Al_2O_3	37,1	120-320°	16	Al_2O_3 + 2 NiO
	39,0% NiO		320-450°	19	
	37,2% H_2O				
Aluminate de nickel $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ NiO}, n' \text{ H}_2\text{O}$	12,0% Al_2O_3	34	120-320°	14	Al_2O_3 + 6 NiO
	53,7% NiO		320-450°	18	
	34,3% H_2O				
Catalyseur CI 40	Cf tableau I	26,2	80-220°	10	
			320-450°	12	

3. Carbonate basique de nickel

La perte de poids de ce composé, représentée par la courbe III, se révèle à peu près continue. On observe toutefois une vitesse de décomposition accrue entre 310 et 400°C, c'est-à-dire dans le domaine de température correspondant à la déshydratation de l'hydroxyde de nickel.

A 450°C, le carbonate est entièrement décomposé et il ne subsiste plus que de l'oxyde NiO.

4. Aluminate de nickel $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$

Teichner a déterminé le nombre de molécules d'eau de constitution de cet hydroaluminate par des comparaisons entre la perte au feu et la perte de poids sous vide (36). Il a ainsi établi qu'il répond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ NiO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$, l'eau en excès étant simplement adsorbée.

Comme le montre la courbe IV de la figure 4, le composé perd son eau d'une manière continue. L'absence de palier séparant le départ de l'eau adsorbée du début de la déshydratation proprement dite s'observe pour un assez grand nombre de composés minéraux (37). Au-delà de 320°C, dans la zone de déshydratation de l'hydroxyde de nickel, la perte de poids accuse cependant une légère augmentation de vitesse. A 500°C, le palier est atteint avec une perte de poids de 37,1 %. Au terme de cette déshydratation, il ne reste plus que de l'alumine et de l'oxyde de nickel. Toutefois, d'après les études de diffraction de rayons X effectuées par Trambouze (10), le solide conserve encore partiellement la structure de l'aluminate.

5. Aluminate de nickel $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$

La courbe de décomposition thermique de ce composé (courbe V) se rapproche considérablement de celle de l'aluminate précédent. On

n'observe pas de palier bien défini, la déshydratation s'effectuant de 150° à 500°C sans discontinuité, Comme dans le cas précédent, la vitesse augmente cependant légèrement entre 320° et 450°C. Par contre, le palier correspondant à une perte de poids de 34 %, est atteint plus tardivement.

Il est à remarquer, par ailleurs, que ces deux aluminates ne commencent à perdre notablement du poids qu'au-dessus de 120°C, alors que les autres combinaisons en perdent dès 90°C. De plus, la zone de déshydratation rapide est nettement décalée vers les températures supérieures par rapport à celle de l'hydroxyde de nickel : il semble donc que, dans ces composés, les groupes OH soient fixés plus énergiquement que dans l'hydroxyde. Ce décalage pourrait également s'expliquer par l'organisation lamellaire de ces composés, qui gênerait la diffusion de la vapeur d'eau provenant de la décomposition.

6. Catalyseur CI 40

La décomposition du catalyseur s'effectue en deux étapes, comme le montre la courbe VI de la figure 4. Une première perte de poids d'environ 10 % s'effectue entre 80° et 220°C. Après un long palier légèrement incliné, une deuxième perte rapide se produit à partir de 320°C. A 450°C, la courbe s'infléchit de nouveau mais conserve une légère pente qui subsiste encore à 650°C, température à laquelle la perte de poids totale est de 26,2 %. Une calcination à 900°C porte cette valeur à 27,1 %. Il est permis de penser que la lenteur finale de cette décomposition doit être attribuée d'une part à la présence d'hydrosilicates dont la déshydratation est lente, et d'autre part à la difficulté d'élimination du gaz carbonique contenu dans le catalyseur, difficulté qui a été mise en évidence par les études de désorption sous vide effectuées par Cornuault (38).

Aux déshydratations et décompositions des sels de nickel s'ajoutent, dans le catalyseur, celles des combinaisons du manganèse. L'hydroxyde fournit de l'oxyde manganoux, de même que le carbonate qui, d'après Vanjukow (39) se décompose vers 290°C. Mais en

observé en même temps une augmentation de la teneur en bioxyde de manganèse : l'analyse révèle en effet qu'elle passe de 2,28 à 3,94 pour 100 grammes de catalyseur non chauffé. Ce bioxyde est relativement stable sous l'action de la température : d'après Simon et Rehler (40) il se transformerait en oxyde salin Mn_3O_4 vers 1000°C et en protoxyde MnO vers 1300°C.

Enfin, il ne faut pas écarter l'éventualité de la formation de cristaux mixtes, signalés par Hedval (41) de MnO et NiO lors de la décomposition simultanée des deux hydroxydes correspondants .

° °
°

En résumé, la décomposition des différentes combinaisons contenues dans le catalyseur est à peu près terminée vers 500°C en montée linéaire de température à la vitesse de 3 degrés par minute. Il convient de remarquer que ce mode d'observation ne permet pas d'atteindre l'équilibre à chaque température, et que le même résultat est atteint vers 450°C en chauffage isotherme pendant plusieurs heures.

Toutes les combinaisons subissent comme l'hydroxyde de nickel une déshydratation plus rapide dans le même domaine de température : 300-400°C. Toutefois, nous avons vu que dans le cas des aluminates, cette décomposition se trouve légèrement retardée.

Enfin, au terme de la décomposition thermique, le nickel du catalyseur se trouve principalement sous forme d'oxyde, la structure de l'aluminate étant cependant partiellement conservée. En outre, une partie du nickel se trouverait également sous forme de silicate.

° °
°

Ayant éclairci l'influence du traitement thermique sur les différentes individualités qui font l'objet de notre étude, nous en avons observé la cinétique de réduction par l'hydrogène. Cette étude fait l'objet des chapitres suivants et comprend :

- la réduction d'oxydes de nickel obtenus à partir de l'hydroxyde et du carbonate basique de nickel, et celle du produit de déshydratation de l'hydroxyde de nickel précipité sur kieselguhr (chapitre IV),

- la réduction des aluminates de nickel $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{NiO}, n \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{NiO}, n' \text{H}_2\text{O}$ (chapitre V)

- la réduction du catalyseur CI 40 (chapitre VI).

CHAPITRE IV

REDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL

En 1869, Miller (42) observait que la réduction de l'oxyde NiO par l'hydrogène s'effectue en deux étapes, l'une rapide, l'autre lente, et il concluait que la réaction conduit à un sous-oxyde Ni_2O et s'arrête à ce stade, tant que la température demeure inférieure à 270°C .

D'après Glaser (43)(1903), cette réduction commence vers 198°C et, aux températures inférieures à 339°C , elle ne conduirait qu'au sous-oxyde Ni_2O . Mais, outre que les conclusions de cet auteur se s'appuient que sur une seule expérience, sa manière de suivre l'évolution du phénomène est sujette à critique : en effet, Glaser évaluait les progrès de la réduction en mesurant la perte de poids subie par l'échantillon qu'il portait pour cela sur le plateau de la balance. Il est évident qu'au cours de cette opération, il pouvait se produire au contact de l'air une réoxydation superficielle du nickel déjà réduit.

En 1914, Sabatier et Espil tentèrent d'éclaircir ce problème du sous-oxyde en suivant la réduction de NiO en fonction du temps (44). Pour cela, l'eau formée au cours de l'opération était absorbée dans un barboteur à acide sulfurique pesé à intervalles réguliers.

Ces auteurs observèrent également deux étapes dans la réduction et conclurent que le "palier" était constitué par un sous-oxyde tétranickélique Ni_4O , dont la formation correspondait au coefficient de réduction 75". A l'appui de cette thèse, ils rappelaient l'existence du nickel nitré $\text{Ni}_4(\text{NO}_2)_2$ obtenu par action du peroxyde d'azote sur le nickel.

A la même époque, Berger (45) concluait également à la formation d'un oxyde intermédiaire, mais qui répondrait, d'après lui, à la formule Ni_2O . Il justifiait cette formule par le fait que les courbes de réduction qu'il avait obtenues s'infléchissaient lorsque 50 % de l'oxyde avaient été réduits.

Toutefois, cet auteur, reprenant ses travaux en 1922 (46), infirma ses précédentes conclusions ainsi que celles de Sabatier et Espil, en montrant que pour des oxydes différemment préparés l'ordonnée du point où s'amorce la dernière phase de la réduction est absolument différente et qu'il semblerait donc que la formation d'un oxyde intermédiaire n'explique pas la discontinuité observée.

Il est à noter, par ailleurs, que l'hypothèse même de l'existence des sous-oxydes Ni_4O et Ni_2O , après avoir été longtemps mise en doute, a été définitivement rejetée par la suite. C'est ainsi que Levi et Tacchini (47) ayant obtenu des produits de composition voisine de ceux de Glaser et de Müller, les examinèrent aux rayons X et n'y trouvèrent que les raies du nickel et celles du protoxyde NiO .

D'après Gallo (48)(1927), la réduction de l'oxyde NiO commencerait dès 118-120°C, alors que Saïto (49) prétend que la température de réduction commençante est 230°C et que cette réduction n'est complète que vers 450°C.

Benton et Emmett (50) ont tenté, en expérimentant des oxydes différemment préparés, d'expliquer l'allure autocatalytique de la réduction de NiO . En réalité, ils n'aboutissent pas à des conclusions certaines, mais procèdent plutôt par élimination. Ces auteurs envisagent en effet les diverses hypothèses plausibles ou émises jusqu'alors et tirent les conclusions suivantes :

- la vapeur d'eau, loin d'accélérer la réaction, prolonge au contraire la période d'induction.

- la désintégration des cristaux d'oxyde ne peut être la cause de l'accélération observée, car des réductions successives effectuées sur un même échantillon qui est chaque fois réoxydé dans l'air à la même température que dans la préparation d'origine donnent toujours une période de démarrage.

- le nickel formé ne semble pas davantage être l'autocatalyseur, car les tentatives faites pour raccourcir la période d'induction en utilisant au départ une couche de nickel réduit en contact avec l'oxyde ont conduit à des résultats négatifs.

- Benton et Emmett formulent alors l'hypothèse que la réduction de NiO par l'hydrogène s'effectue plus rapidement à l'interface entre les deux phases solides.

La réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène montre des caractéristiques interfaciales analogues. Langmuir, puis Palmer ont supposé que cette accélération autocatalytique était due à l'aptitude du cuivre métallique à adsorber et à activer l'hydrogène.

Citons à l'appui d'une telle hypothèse les travaux de Benton et White (51) qui ont montré ultérieurement qu'aux températures supérieures à -100° , les molécules d'hydrogène adsorbées sur le nickel subissent une activation marquée et peut-être même une dissociation complète.

Enfin il convient de signaler que Beltran (52) explique l'allure autocatalytique observée dans la réduction de divers oxydes métalliques en supposant que la molécule subit une préactivation par relâchement de liaisons de covalence, activation qui serait provoquée par les ions H^+ présents dans le gaz.

o o

o

En résumé, les données de la littérature sur la réduction de l'oxyde de nickel se révèlent assez peu précises et incomplètes, voire, sur certains points, contradictoires.

Il semble probable, en particulier, que les désaccords concernant les températures de réduction commençante s'expliquent par l'influence de deux facteurs importants :

Tout d'abord, les oxydes ayant servi aux expériences sont de provenances très diverses. Les uns furent obtenus par calcination du carbonate, d'autres par calcination du nitrate, d'autres enfin à partir de l'oxalate. D'autre part, les auteurs ont effectué ces calcinations à des températures variables. Or la température de préparation de tout oxyde métallique influe considérablement sur l'allure de sa réduction.

De plus, au seuil de réduction, la vitesse du phénomène est infiniment lente, d'autant plus qu'il existe une période d'induction importante. Dans ces conditions, la détermination expérimentale précise de ce seuil exigerait des expériences en température très lentement croissante, dont la valeur ne s'élèverait que de quelques degrés par heure.

Le manque de cohésion entre les renseignements fournis par la littérature chimique aussi bien que l'impossibilité de les appliquer au cas qui fait l'objet de ce travail, nous ont donc contraint à entreprendre une étude cinétique assez complète de la réduction de NiO .

Il est d'ores et déjà acquis que la vitesse de réduction dépend d'une part de la nature chimique du composé qui sert à préparer l'oxyde, d'autre part de la température à laquelle est effectuée la calcination. Nous avons donc étudié la réduction de deux oxydes obtenus l'un à partir de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui présente l'avantage de pouvoir être obtenu extrêmement pur et de conduire à l'oxyde par une simple déshydratation, l'autre à partir du carbonate basique qui

est l'un des constituants importants du catalyseur au nickel que nous avons étudié.

I

Oxyde de nickel obtenu par décomposition thermique de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$

A. Etude cinétique de la réduction à pression constante

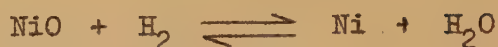
Cette série de mesures a été effectuée sur l'appareil décrit au chapitre II.

L'oxyde a été obtenu par décomposition thermique dans le même appareil. L'hydroxyde de nickel, préparé comme il a été décrit, est placé dans la nacelle à l'intérieur du four. La température est alors élevée en trois heures jusqu'à 450°C, en atmosphère d'azote. Le traitement thermique à 450°C est poursuivi pendant quatre heures. La température est alors ramenée à la valeur prévue pour la réduction. Celle-ci est effectuée par un courant d'hydrogène pur et sec, d'un débit de 20 litres/heure.

A 450°C, la réduction de l'oxyde de nickel ainsi préparé est complète en moins de trois minutes. Il faut expérimenter à des températures nettement inférieures pour que les vitesses deviennent mesurables. L'oxyde de nickel préparé comme il est indiqué ci-dessus commence à se réduire un peu au-dessous de 220°C. Les mesures de vitesses peuvent s'effectuer avec précision jusqu'à 300°C environ.

Il convient de s'assurer avant tout que les conditions sont telles que la vitesse de réduction observée n'est pas modifiée sensiblement par la réaction inverse, c'est-à-dire qu'on se trouve loin de l'état d'équilibre. Cela veut dire que le rapport $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ doit toujours avoir une valeur très inférieure à celle de la constante d'équilibre.

L'équilibre de la réaction :



a été étudié par Pease et Cook (53). Dans le sens (1), c'est une réaction faiblement exothermique. Ces auteurs ont déterminé la variation d'énergie libre correspondante, qui est :

$$\Delta F = - 3.647 - 6,722 T$$

Il est donc possible de connaître les valeurs de la constante d'équilibre, aux différentes températures auxquelles nos expériences ont été effectuées, c'est-à-dire au-dessous de 30 °C. Or, à cette dernière température, la constante $K = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$ possède encore une valeur très élevée : approximativement de 680. Le phénomène de réoxydation du nickel réduit par la vapeur d'eau est donc négligeable.

Les courbes de la figure 5 représentent le pourcentage de nickel réduit en fonction du temps.

On observe quatre phases dans la réduction : une phase d'induction où la vitesse de réduction est nulle, une phase d'accélération au cours de laquelle la vitesse augmente, une phase à vitesse constante, enfin une dernière période pendant laquelle la vitesse décroît progressivement jusqu'à complète réduction de l'oxyde.

I - PERIODE D'INDUCTION

Lorsque l'hydrogène est introduit dans l'enceinte où est placé l'oxyde de nickel, on n'observe pas immédiatement de variation de poids de l'échantillon. Cette période d'induction, au cours de laquelle la vitesse est soit nulle, soit tellement faible qu'elle n'est pas mesurable, est d'autant plus importante que la température est moins élevée. A 227°C, sa durée approximative est de cinq minutes. A

240°C, elle n'est plus que de 2'30" environ. Lorsque la température atteint 300°C, cette période devient insignifiante et l'on enregistre une diminution de poids dès que l'hydrogène se trouve en contact avec l'oxyde.

II - PERIODE D'ACCELERATION

A la phase initiale succède une période d'allure autocatalytique au cours de laquelle la vitesse de réduction croît progressivement jusqu'à une valeur fixe.

A 227°C, cette période dure environ 17'. Ce temps prolongé permet d'étudier avec plus de précision l'allure de la courbe expérimentale (figure 6). On observe que le pourcentage de nickel réduit varie au cours du temps suivant la loi :

$$m = a t^2$$

où m est le pourcentage de métal réduit à l'instant t par rapport au nickel total; t est exprimé en minutes.

La quantité de nickel étant connue avec précision alors que l'origine des temps pour cette deuxième phase est mal définie, il est préférable d'écrire :

$$m^{1/2} = a' t$$

La figure 7 représentant les transformées ainsi obtenues pour les deux températures de 227°C et 240°C montre que cette loi empirique est parfaitement vérifiée. Les transformées linéaires permettent en outre de déterminer avec précision le moment où, à chaque température, démarre la réaction autocatalytique.

Enfin, les deux droites de la figure 7 permettent une estimation de l'énergie d'activation traduisant l'effet de la température sur cette première étape de la réduction. En effet, de la re-

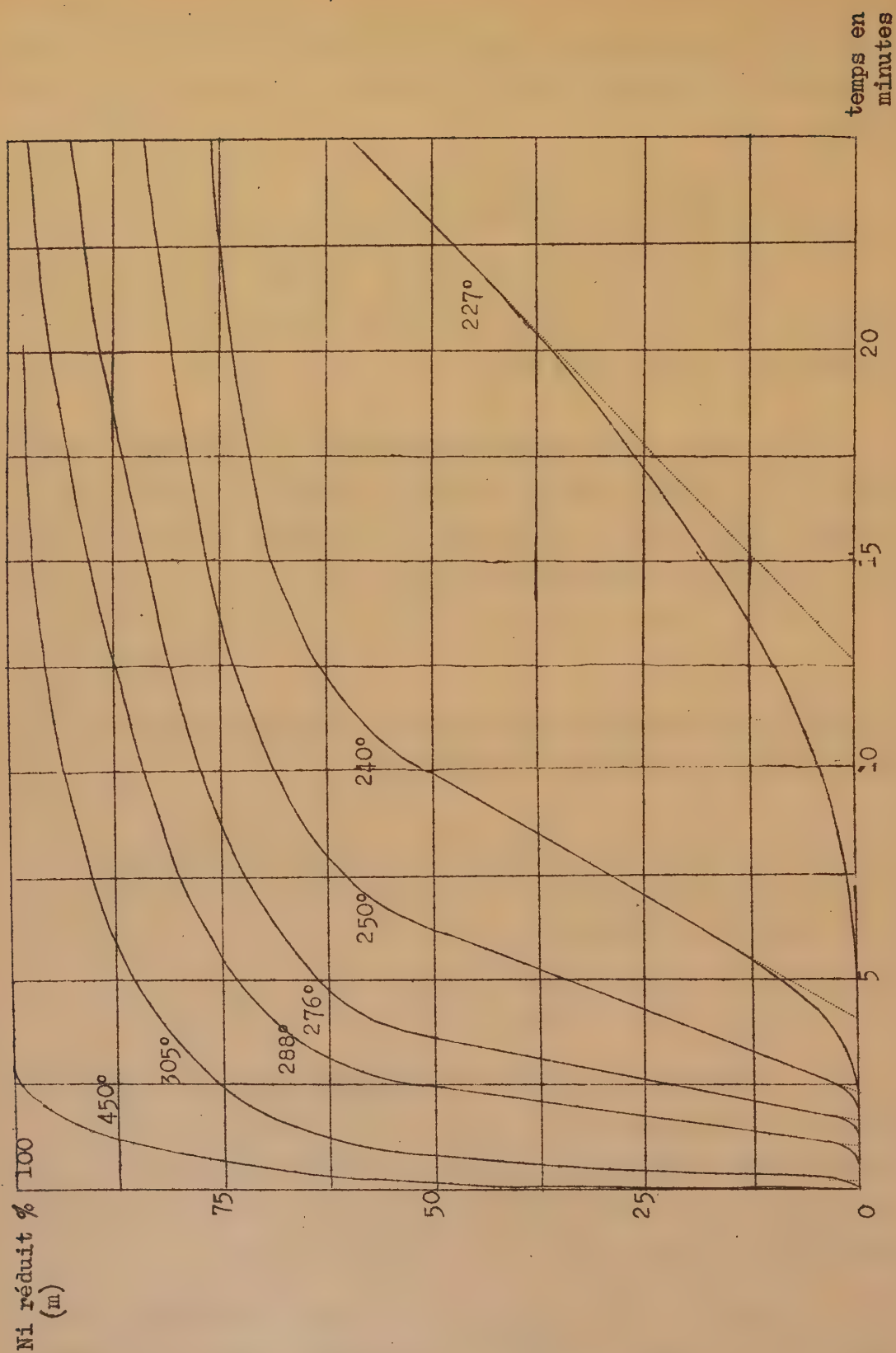


Figure 5. - Réduction de NiO en courant d' H_2 à pression constante. Débit : 20 litres / heure.

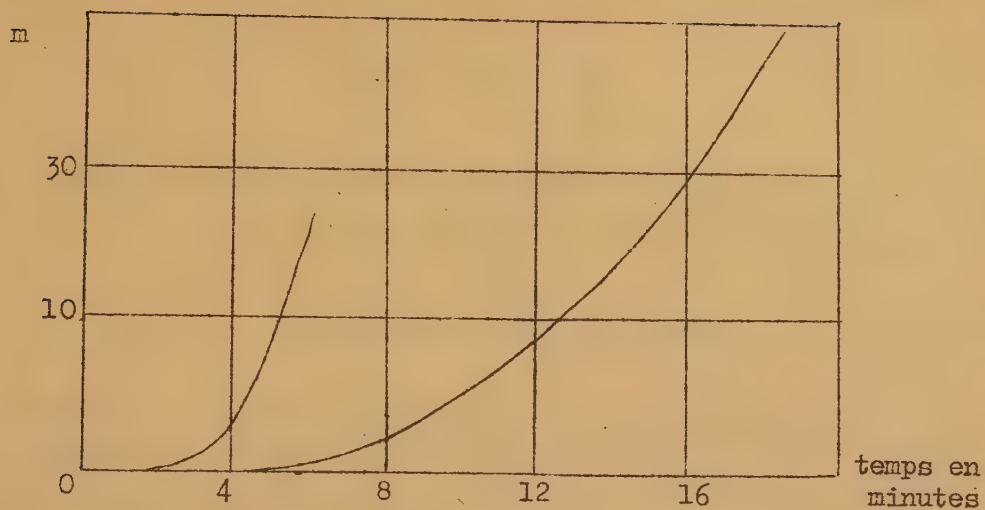


Figure 6

Réduction de NiO . Période d'induction

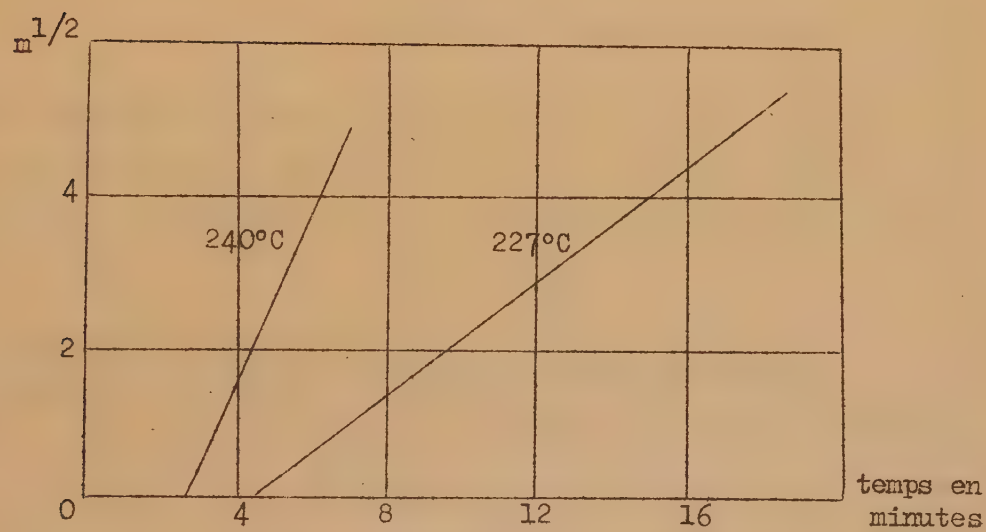


Figure 7

Réduction de NiO . Période d'induction

Transformées linéaires

lation $m^{1/2} = a't$ il est facile de tirer que la vitesse obéit à l'équation :

$$\frac{dm}{dt} = 2 a' m^{1/2}$$

où $2a'$ est bien une constante de vitesse. L'énergie d'activation ainsi trouvée est de l'ordre de 40.000 calories.

III - PERIODE A VITESSE CONSTANTE

La courbe initiale à pente croissante tend rapidement vers une droite lorsque le temps augmente. La vitesse de réduction est alors constante et le pourcentage de nickel réduit varie linéairement avec le temps :

$$m = k t$$

m et t étant définis comme précédemment.

Au cours de cette période, la vitesse de réduction est donc d'ordre zéro par rapport au réactif NiO . La pente de la portion linéaire des courbes de la figure 5 fournit directement la constante k .

La vitesse spécifique de la réaction varie exponentiellement avec la température, conformément à l'équation d'Arrhénius :

$$k = A e^{-E/RT}$$

ou :

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

Sur la page 8, les valeurs expérimentales de k obtenues à cinq températures différentes satisfont correctement à cette relation et fournissent pour valeur de l'énergie d'activation :

$$E = 16.500 \text{ calories}$$

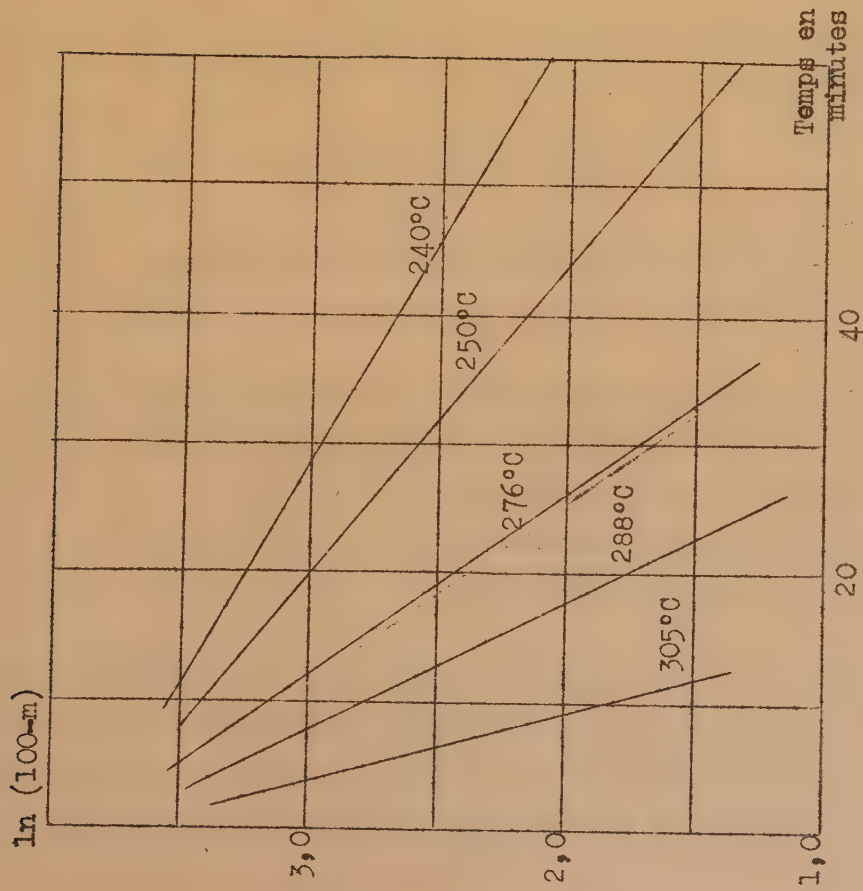


Figure 9

Réduction de NiO. Transformée linéaire de la partie exponentielle.

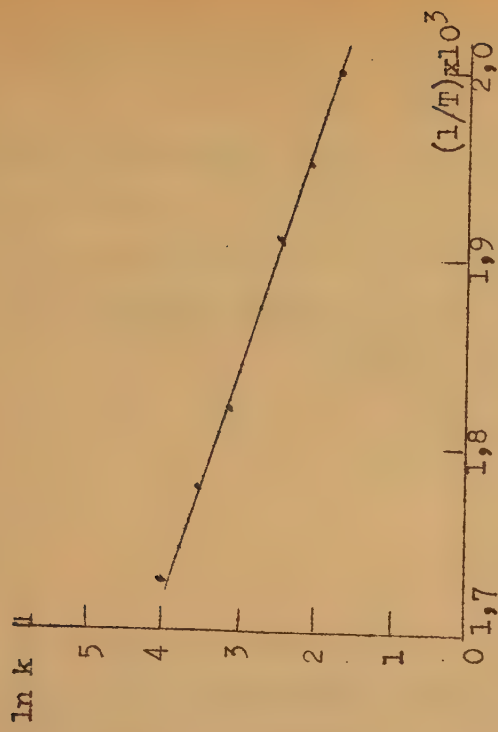


Figure 8

Energie d'activation pour la partie linéaire

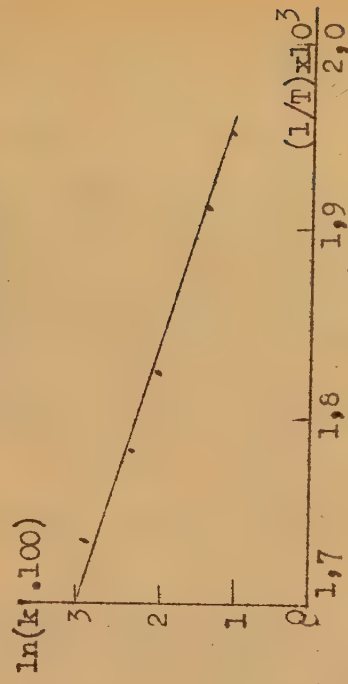


Figure 10. Energie d'activation pour la partie logarithmique.

III - PERIODE A VITESSE DECROISSANTE

Au bout d'un certain temps, correspondant grossièrement dans le cas précédent au temps de demi-réaction, la courbe s'infléchit lentement et à la loi linéaire se substitue, après une courte période intermédiaire, une loi logarithmique de variation du pourcentage (100-m) d'oxyde de nickel restant en fonction du temps :

$$\text{Log (100-m)} = -k't + \text{cte}$$

m et t étant définis comme précédemment.

Si l'on porte sur la figure 9 ce logarithme en fonction du temps, on observe que les points s'alignent effectivement sur une droite pour la zone comprise entre 73 et 95 % environ de nickel réduit.

La pente de ces droites fournit directement la constante de vitesse. L'application de l'équation d'Arrhénius permet donc, ici encore, d'établir la valeur de l'énergie d'activation, qui est (fig. 10)

$$E' = 15.000 \text{ calories}$$

B. Etude cinétique de la réduction à pression variable

=====

Les expériences précédentes déterminent comment varie la vitesse de réduction de l'oxyde de nickel lorsque diminue au cours du temps la concentration de cet oxyde dans la masse. Il est intéressant de connaître également l'influence de la concentration du réactif gazeux, sur la marche de la réaction.

Dans ce but, des échantillons d'oxyde de nickel ont été réduits en vase clos, dans une atmosphère d'hydrogène en mouvement, suivant la technique décrite au chapitre II. La figure 10 représente la courbe de réduction de NiO pour deux expériences effectuées à 350°C

avec des pressions initiales d'hydrogène de 760 mm pour l'une et de 528 mm pour l'autre. La pente de ces courbes varie avec la pression de l'hydrogène dans l'enceinte.

La figure 11 représente la variation de la vitesse de réduction en fonction de la pression. Les points en ont été obtenus en mesurant à des temps différents la pente des courbes de la figure 10. Ils s'alignent sur deux segments de droite qui se prolongent l'un l'autre, vérifiant ainsi une loi du premier ordre. On a en effet :

$$\frac{d(\text{Ni})}{dt} = k p_{\text{H}_2}$$

ou, les pourcentages de nickel réduit étant reliés aux variations de pression par l'expression : $\text{Ni } \% = b (P_0 - P_x)$ (cf chapitre II) :

$$\frac{d p_{\text{H}_2}}{dt} = k' p_{\text{H}_2}$$

Il importe de remarquer que seule est utilisable la première portion de la courbe, au cours de laquelle le pourcentage en oxyde de nickel restant n'influe pas sur l'allure du phénomène. A partir du moment où l'on aborde la partie de la réduction qui obéit à une loi logarithmique, la vitesse décroît rapidement comme l'indique la figure 11.

C. Influence du préchauffage sur la vitesse de réduction

Des différences notables s'observent dans les vitesses de réduction d'échantillons diversement préparés. Or la température de calcination d'un solide agit considérablement sur sa surface spécifique. Il nous a donc paru nécessaire d'examiner les variations de la surface de l'oxyde de nickel sous l'effet d'un traitement thermique, ainsi que les conséquences de ces variations sur la vitesse de réduction.

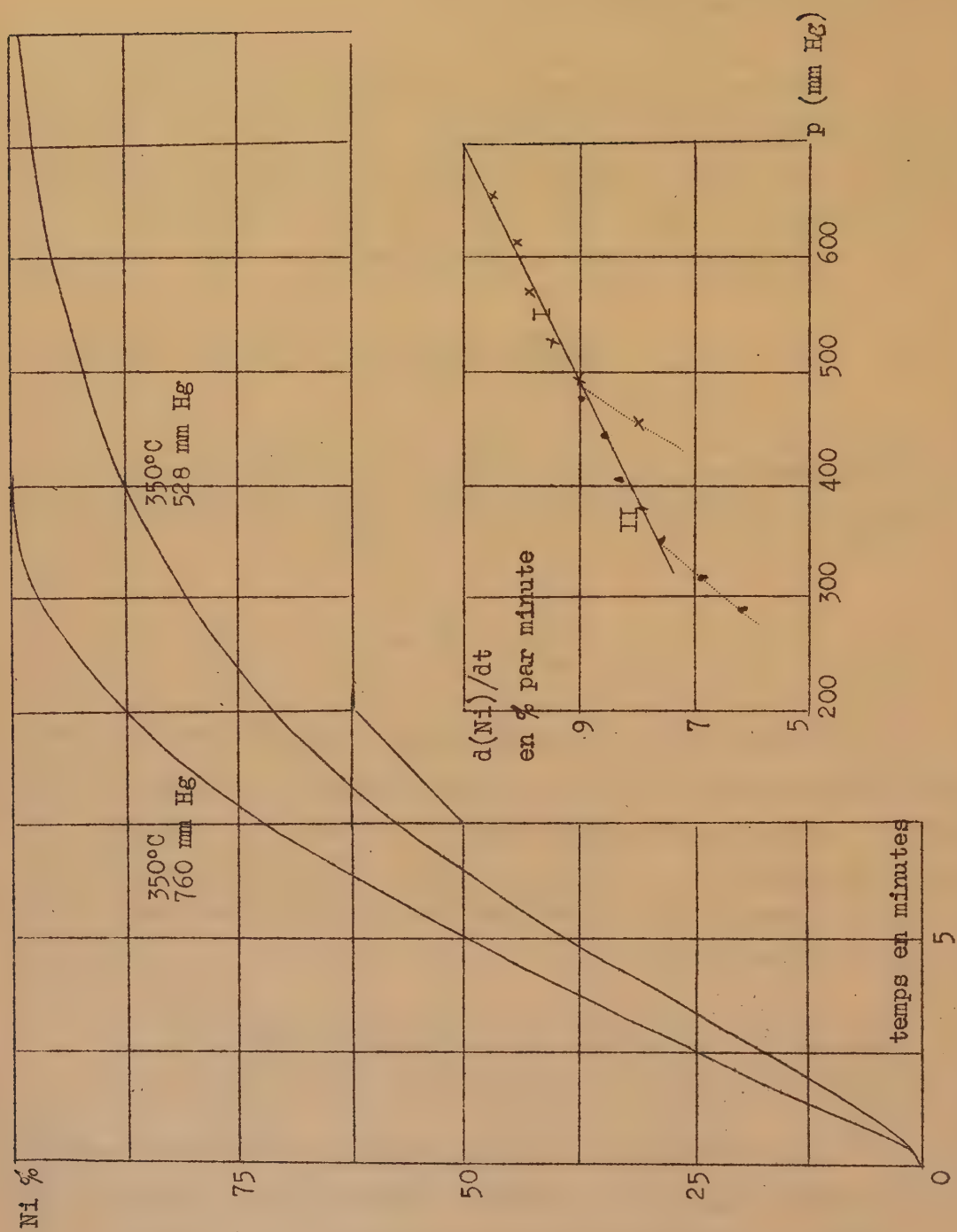


Fig. 10 - Réduction de NiO sous pression variable d'H₂

Fig. 11 - Vitesses de réduction en fonction de la pression.

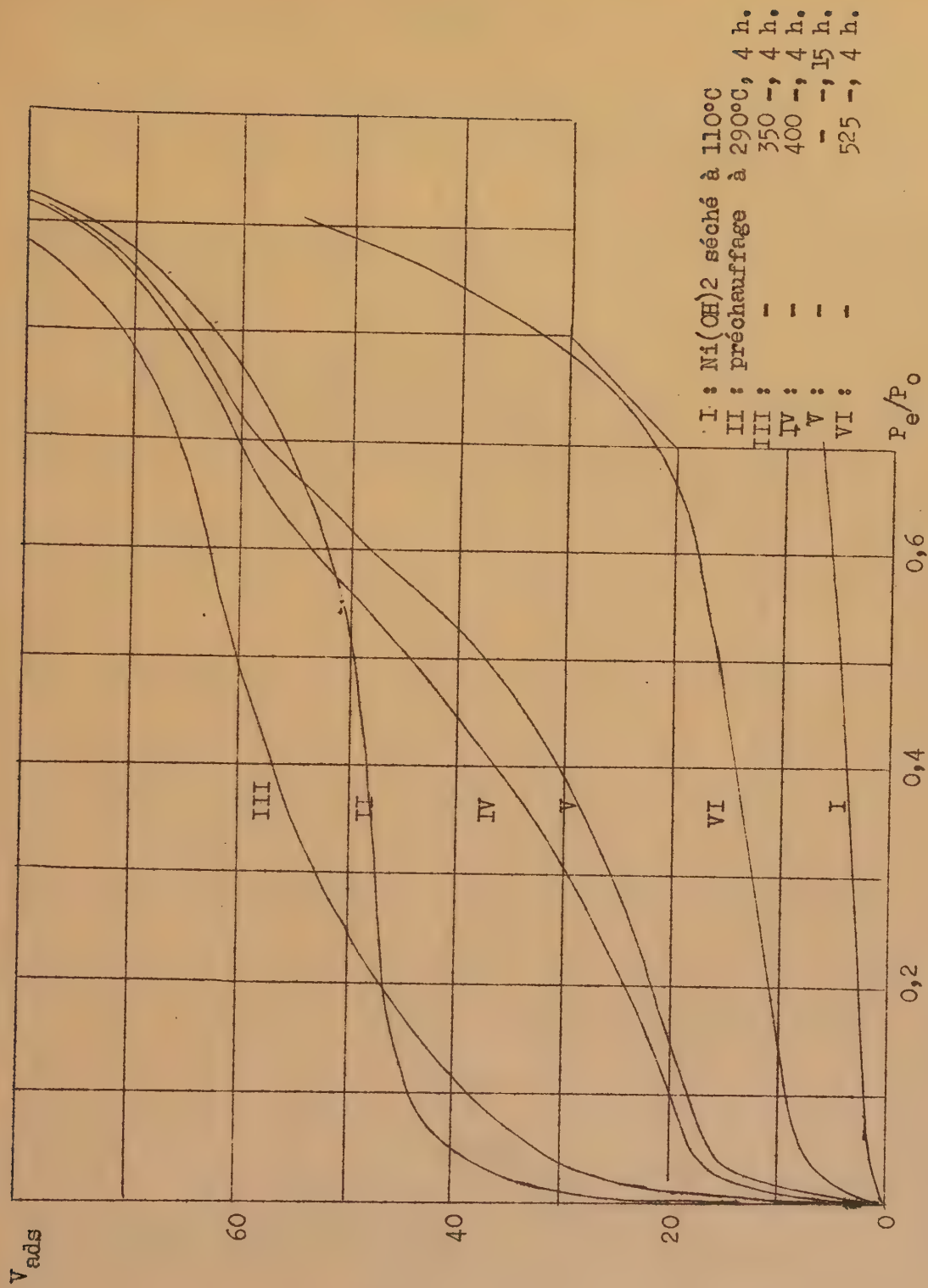


Figure 12. - Isothermes d'adsorption d'azote à -195°C pour Ni(OH)_2 et NiO .

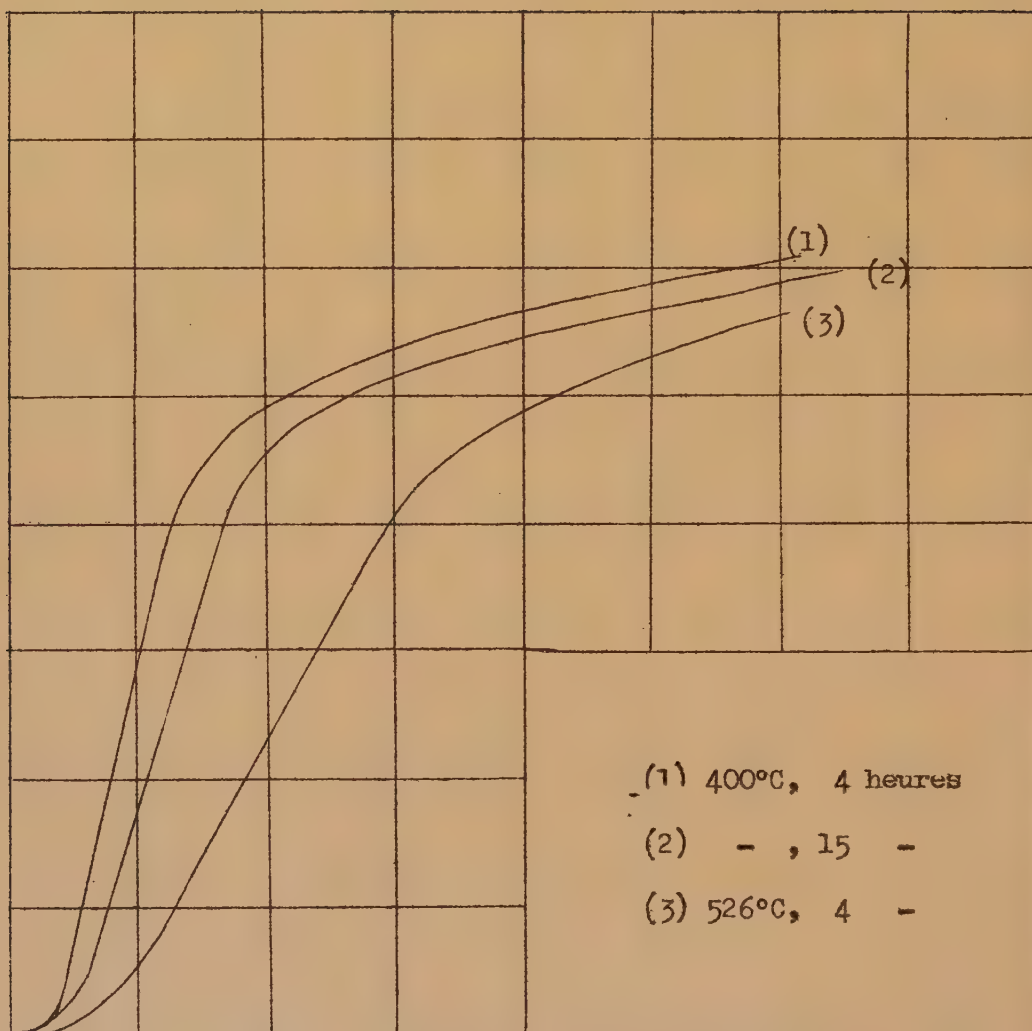


Figure 13

Courbes de réduction à 270°C
d'échantillons d'oxyde de nickel différemment préchauffés

TABLEAU IV

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA SURFACE ET
LA VITESSE DE REDUCTION

Traitement thermique préalable de l'hydroxyde (sous vide)			Surface spécifique en m ² /gr.	Vitesse de réduction en mg/min./g. à 270°C
T(°C)	temps t (heures)	Perte de poids %		
20	4	# 0	9	-
105	4	0,8	5	-
290	4	17,5	175	-
350	4	19,5	135	-
400	4	20,5	75	48
400	15	id	70	45
525	4	21	35	20

Les mesures de surface ont été effectuées par la méthode B.E.T., c'est-à-dire par adsorption d'azote à -195°C dans l'appareil classique où le solide préalablement désorbé est soumis à des pressions d'azote de plus en plus élevées. La connaissance des volumes adsorbés à chaque pression, lorsque l'équilibre est atteint, permet de tracer l'isotherme d'adsorption de l'azote sur la substance (voir figure 12).

Un hydroxyde de nickel simplement séché à 110°C ne présente qu'une très faible surface. Dans le cas de l'échantillon étudié ici, elle était d'une dizaine de m^2/gramme . Lorsque ce composé commence à se dissocier, sa surface s'accroît dans des proportions considérables. Ainsi, à la suite d'un traitement sous vide, pendant quatre heures, à 290°C , température à laquelle le composé n'est qu'incomplètement déshydraté (cf tableau IV), la surface est très importante (175 m^2).

Mais cette texture est fragile : la moindre élévation de température provoque une réorganisation des cristaux : ainsi, après un préchauffage de 4 heures à 350°C , la surface tombe à 135 m^2 . Un traitement de 4 heures à 400°C la ramène à 75 m^2 . Un oxyde déjà chauffé 4 heures à 400°C ne perd plus que $6,7 \%$ de sa surface si la durée du traitement est portée à 15 heures. Par contre, la perte est de 53% si ce même échantillon est maintenu durant quatre heures à 525°C .

Les échantillons ainsi traités ont ensuite été soumis à une réduction par l'hydrogène à la température de 270°C . Dans ces conditions (cf figure 13 et tableau IV), on observe une proportionnalité frappante entre la surface spécifique de l'oxyde et la vitesse de réduction relevée sur la partie linéaire de la courbe.

D. Mécanisme de l'évolution de la réduction

=====

Lorsque l'hydrogène commence à réagir avec la surface de l'oxyde de nickel, il se forme des germes superficiels de nickel ré-

duit dont la vitesse de formation peut être logiquement considérée comme proportionnelle à la fraction de l'interface non encore réduite, ce qui s'exprime par :

$$\frac{dn}{dt} = k' (n_0 - n)$$

n étant le nombre de germes à l'instant t , et n_0 représentant le nombre maximum de ces germes qui puissent se former à l'interface.

Le nombre actuel de germes est donc :

$$n = n_0 (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

La vitesse d'augmentation du nombre de germes décroît donc exponentiellement avec le temps pour tendre peu à peu vers zéro.

La loi linéaire observée pour la partie la plus importante de la réduction, loi qui se retrouve dans la réduction de l'oxyde FeO par l'hydrogène (54), peut être très simplement interprétée en admettant que la valeur limite n_0 du nombre de germes est pratiquement atteinte à partir du moment où la vitesse de transformation de l'oxyde devient constante. Elle implique un accroissement linéaire dans le temps de l'épaisseur de la mince couche de nickel constituée par les germes, la vitesse de réduction étant alors exprimée par :

$$\frac{d(\text{Ni})}{dt} = k' n_0 \quad (2)$$

Durant la période préalable d'accélération de la réduction la relation (1), qui exprime la substitution progressive d'une interface $\text{H}_2\text{-Ni}$ à une interface $\text{H}_2\text{-NiO}$, en même temps que la formation de nouveaux germes, décrit le développement, dans les deux dimensions de l'interface, des germes déjà préexistants. Le grossissement des germes pendant cette période comme ultérieurement peut donc être exprimé par:

$$\frac{d(\text{Ni})}{dt} = k' n$$

En remplaçant n par sa valeur tirée de (1), cette vitesse devient :

$$\frac{d(\text{Ni})}{dt} = k' n_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Il est évident que n_0 est proportionnel à la surface spécifique de la substance. La vitesse de réduction doit donc dépendre de cette surface. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience : la vitesse constante de réduction observée sur des oxydes de surface spécifique différente est très sensiblement proportionnelle à celle-ci.

En intégrant l'équation (3), la quantité de nickel réduit présente dans la masse à l'instant t est donc :

$$\begin{aligned} (\text{Ni}) &= k' n_0 \int_0^t (1 - e^{-kt}) dt \\ (\text{Ni}) &= k' n_0 \left[t + \frac{1}{k} (e^{-kt} - 1) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

L'expression entre crochets est formée d'une partie linéaire et d'une partie exponentielle. Lorsque le temps augmente, la partie exponentielle tend vers une asymptote, et l'équation (4) se rapproche de plus en plus de l'équation d'une droite.

Il importe de connaître la forme de l'équation aux premiers instants de la réduction, c'est-à-dire lorsque le terme e^{-kt} n'est pas encore négligeable. Un développement en série de la partie exponentielle, développement limité aux trois premiers termes, montre qu'il ne subsiste entre crochets que le terme en t^2 et l'expression devient :

$$(\text{Ni}) = \frac{k' k n_0 t^2}{2} = a t^2$$

La loi empirique rencontrée dans nos observations justifie donc l'interprétation théorique que nous venons de donner du phénomène.

Rapidement, la courbe tend vers la droite d'équation :

$$(Ni) = k' n_0 t - \frac{k'}{k} n_0$$

La constante négative exprimant simplement que la période d'accélération a eu pour effet de décaler la droite vers les temps plus élevés.

La réaction est alors d'ordre zéro par rapport à l'oxyde de nickel, et le front de réduction, ou en d'autres termes l'interface Ni/NiO, se déplace parallèlement à elle-même sans que sa progression paraisse perturbée par la diffusion de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau.

Après une durée importante de validité, la loi linéaire cesse évidemment d'être valable lorsque toute la surface sous-jacente de nickel n'est plus en contact avec de l'oxyde non encore réduit. La grande surface spécifique de l'oxyde de départ impose une valeur très faible à l'épaisseur moyenne des particules élémentaires. Il est évident que la vitesse doit alors décroître avec les dimensions de l'interface Ni/NiO, et la relation du premier ordre se révèle, d'après la transformée logarithmique $\log(NiO)/\text{temps}$, traduire correctement cette diminution.

Il serait imprudent de chercher dans cette expression une représentation exacte de la disparition des dernières quantités d'oxyde. Le fait que le nickel réduit a une surface spécifique très souvent bien inférieure à celle de l'oxyde de départ met en lumière l'importance de la recristallisation du métal durant la réduction. Ce phénomène peut contribuer à diminuer l'interface Ni/NiO à travers laquelle se poursuit la réduction. Il ne peut manquer d'influer sur l'accès de l'hydrogène à cette interface à travers la phase métal, de

même que sur la diffusion de la vapeur d'eau. La loi

$$-\frac{d(\text{NiO})}{dt} = k'' (\text{NiO})$$

valable pour le stade ultime de la réduction ne fait qu'exprimer approximativement la résultante de tous ces effets.

o o

o

II

Réduction d'un oxyde de nickel obtenu par décomposition du carbonate basique de nickel

Si la température du traitement thermique d'un oxyde de nickel influe sur la vitesse de sa réduction par l'hydrogène, celle-ci est également conditionnée par la nature du composé qui a servi à la préparation de cet hydroxyde. Après avoir effectué une étude cinétique de la réduction d'un échantillon de protoxyde de nickel obtenu par déshydratation de l'hydroxyde, nous avons donc entrepris de lui comparer celle du produit de décomposition du carbonate basique de nickel, composé également présent dans le catalyseur CI 40.

La décomposition thermique de ce carbonate a été étudiée au chapitre III. Le préchauffage a toujours été de 4 heures à 450°C. Les expériences ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment, dans l'appareil thermogravimétrique parcouru par un courant d'hydrogène de 20 litres/heure. La réduction a été étudiée aux températures de 250°C, 284°C et 317°C. La figure 14 représente la variation du pourcentage de nickel réduit en fonction du temps exprimé en minutes.

Les périodes successives de l'évolution déjà observées dans le cas de l'oxyde de nickel provenant de l'hydroxyde se retrouvent ici mais sensiblement modifiées. La courbe en pointillé de la figure 14

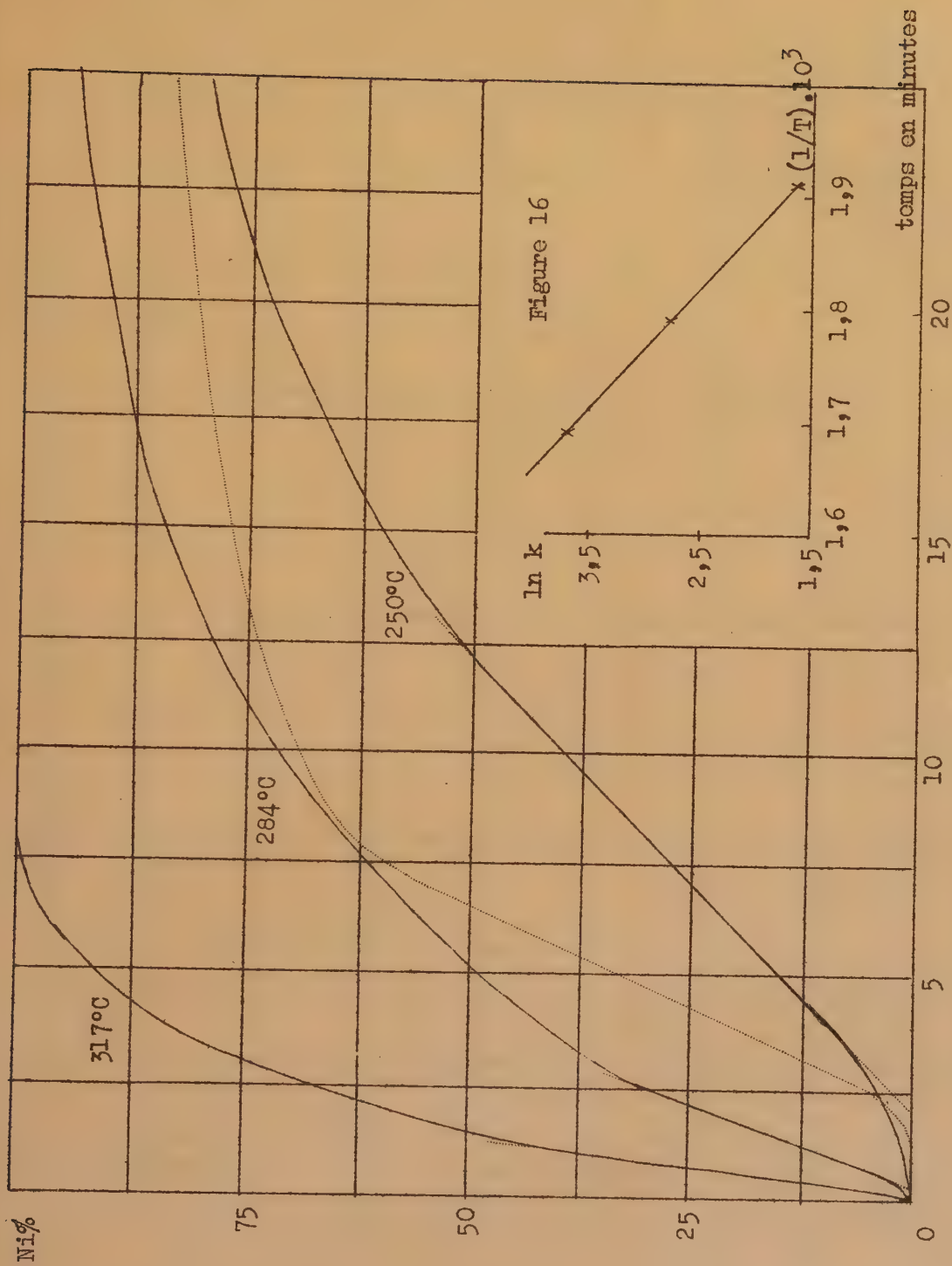


Figure 14 - Réduction de NiO obtenu par décomposition du carbonate basique.

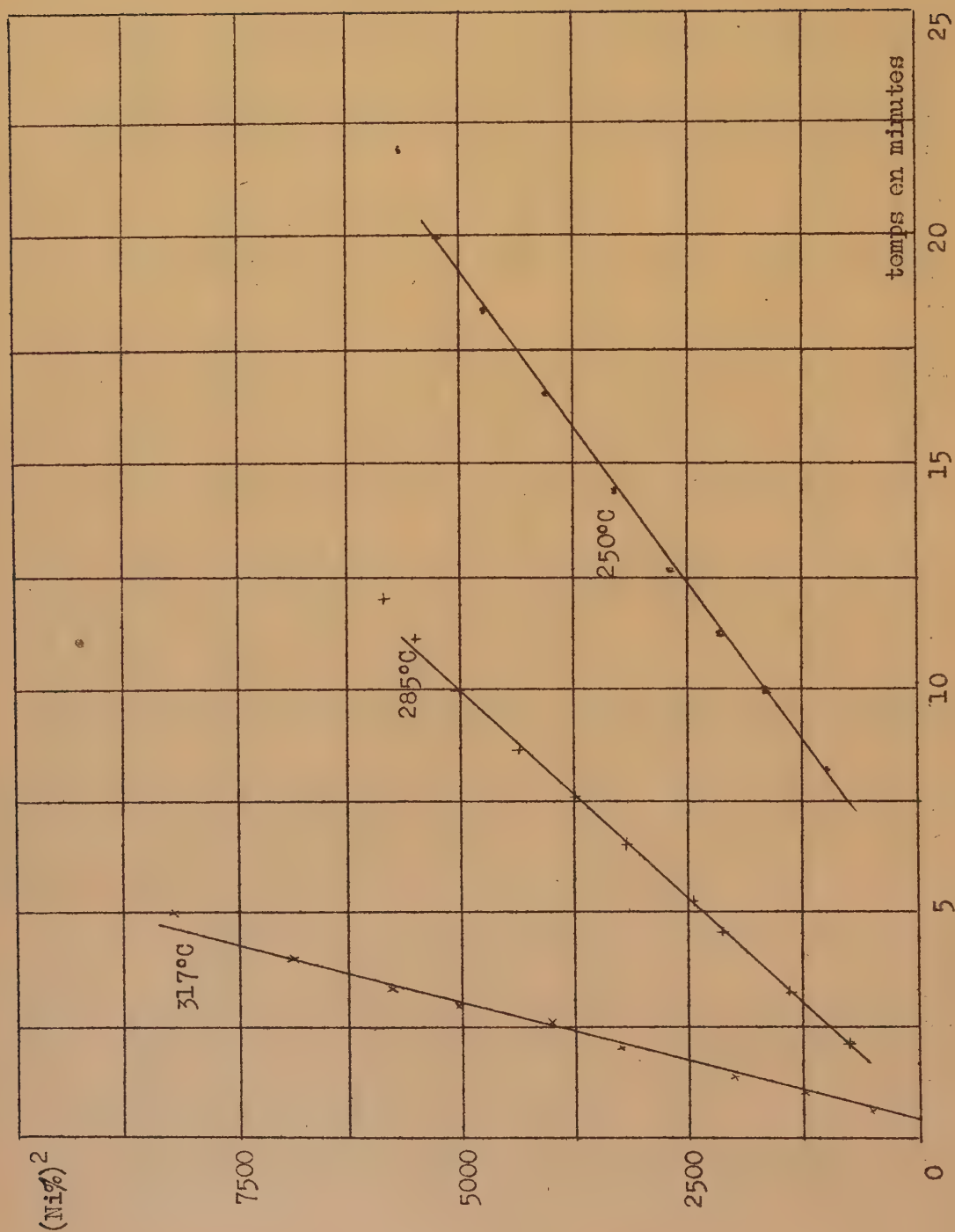


Figure 15 - Transformées linéaires des courbes de la figure 14.

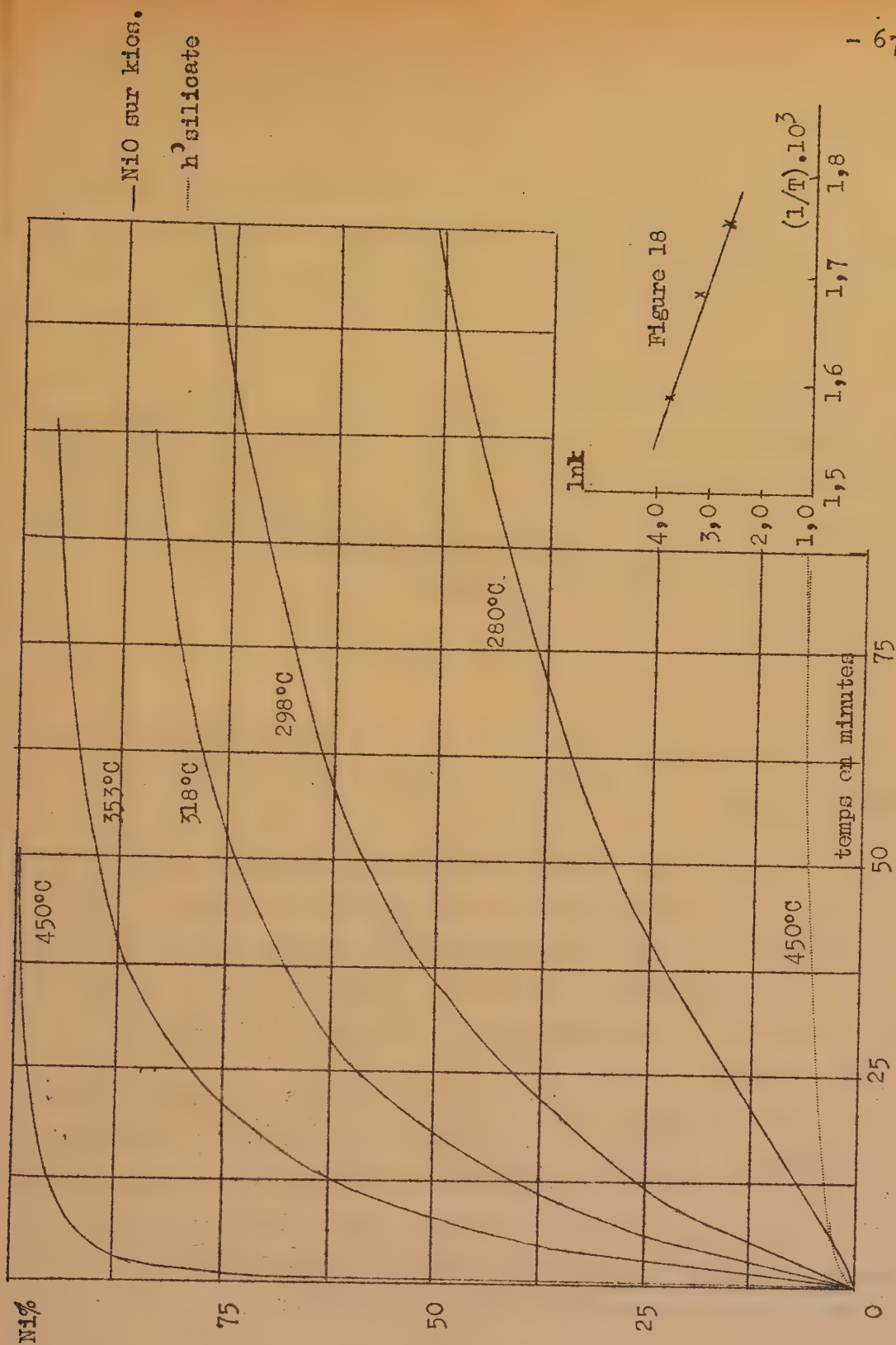


Figure 17 - Réduction de NiO sur kieselguhr et d'un hydrosilicate de nickel.

qui concerne la réduction à 250°C d'un échantillon du premier oxyde souligne ces modifications.

On observe ainsi que la période d'induction est nettement abrégée. Par contre, la période d'accélération est plus importante : à 250°C elle dure 4 minutes environ au lieu d'une minute dans le premier cas.

La phase linéaire est considérablement écourtée : à 250°C, elle n'intéresse plus que 35 à 40 % de la masse, et aux températures plus élevées, elle prend fin encore plus rapidement. La loi linéaire se transforme alors en loi parabolique, c'est-à-dire que la diffusion intervient rapidement pour ralentir le phénomène. Si m représente le pourcentage de nickel réduit à l'instant t :

$$m^2 = k t$$

En portant m^2 en fonction de t , on vérifie bien que le phénomène suit une allure parabolique (figure 15).

Au bout d'un certain temps, vers l'ordonnée 70, la loi parabolique perd sa valeur, la vitesse diminuant plus rapidement que cette loi ne le prévoit. Ceci veut dire que le phénomène est régi par la quantité de NiO restant, comme nous l'avons vu dans le premier cas, et c'est cette loi logarithmique qui l'emporte nécessairement.

D'autre part, en s'en tenant à la partie linéaire, on voit ici clairement que la nature du composé qui a servi à la préparation de l'oxyde influe considérablement sur la vitesse de réduction. Ainsi à 250°C cette vitesse est de 12,5 % de nickel réduit par minute lorsque le produit initial est l'hydroxyde, alors qu'elle n'est que de 5 % si le point de départ a été le carbonate.

Ce fait est à rapprocher de la différence de surface que l'on observe pour les deux oxydes avant la réduction. En effet, la surface d'un carbonate avant décomposition thermique est d'environ 120 m² par gramme. Cette valeur tombe à 35 m² après un traitement

sous vide de quatre heures à 400°C. Rappelons que dans le cas de l'hydrogène, après un traitement thermique identique, cette surface est encore de 75 m² par gramme.

Ces observations viennent confirmer la théorie exposée plus haut sur l'influence primordiale de la surface spécifique de l'échantillon sur la valeur limite du nombre de germes.

La connaissance de la pente des parties linéaires pour chaque température permet de calculer l'énergie d'activation de la réduction. En portant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue, on observe que les trois points s'alignent sur une droite de pente Q/R (cf figure 16).

La valeur ainsi obtenue fournit la variation de la vitesse en fonction de la température :

$$k = A e^{-18.500/RT}$$

L'énergie d'activation varie peu, que la source d'oxygène soit le carbonate basique ou l'hydroxyde.

° °

°

III

Oxyde de nickel déposé sur kieselguhr

Le catalyseur CI 40 étant préparé par précipitation de plusieurs composés, dont l'hydroxyde de nickel, sur un support de kieselguhr, il importe de vérifier dans quelles mesures l'introduction de ce support modifie l'allure de la réduction.

Nous avons donc effectué une précipitation d'hydroxyde de nickel sur du kieselguhr Filter-Cel suivant la méthode indiquée au

chapitre II.

La masse séchée a été portée à 450°C en 3 heures puis maintenue à cette température pendant 4 heures. Le produit a ensuite été soumis à une réduction dans un courant d'hydrogène de 20 litres/heure.

On observe ainsi que la réaction est considérablement plus lente qu'en l'absence de support. A 280°C, la partie linéaire initiale révèle une vitesse de 0,64 % de nickel réduit par minute au lieu de 29 % et 14 % respectivement pour les oxydes provenant de l'hydroxyde et du carbonate de nickel. Cette partie linéaire prend fin beaucoup plus tôt : lorsque 25 % de l'oxyde ont été réduits, elle se transforme en une courbe obéissant grossièrement à une loi logarithmique. Lorsque la température s'élève, la partie linéaire s'abrège encore, et cette observation est à rapprocher de celle qu'ont faite Moreau et Bénard (54) à propos de la réduction de l'oxyde FeO.

A 450°C, la réduction s'achève encore très lentement, les dernières traces de nickel n'étant réduites qu'au bout d'un temps supérieur à une heure.

La brièveté des tronçons linéaires des courbes rend difficile la vérification de la loi d'Arrhénius et le calcul de l'énergie d'activation. On observe cependant qu'entre 300 et 350°C, le logarithme de la vitesse varie linéairement en fonction de l'inverse de la température (figure 18). Mais la droite ainsi obtenue laisse prévoir, à 280°C, une vitesse de réduction nettement plus élevée que celle observée. La valeur trouvée pour l'énergie d'activation entre 300 et 350°C est 17.000 calories. Toutefois, il n'est pas possible de savoir si cette valeur concerne également les portions non linéaires des courbes de réduction, car ces parties curvilignes ne répondent pas à une loi simple. Ceci s'explique assez facilement si l'on considère l'hétérogénéité de la masse et l'irrégularité qu'elle provoque nécessairement dans l'évolution de l'interface Ni/NiO, tout au long de la réduction.

Comparaison entre l'oxyde de nickel déposé sur kieselguhr
et le produit de dissociation thermique à 450°C d'un
hydrosilicate de nickel synthétique.

Il a été vu dans l'introduction qu'une partie de la silice de la terre d'infusoires se combine à l'hydroxyde de nickel, pour former dans le catalyseur un hydrosilicate plus ou moins stable. L'existence de ce composé intervient également, sans doute, dans le ralentissement observé plus haut.

En effet, un tel hydrosilicate de nickel est difficilement réductible. Nous avons étudié l'action de l'hydrogène sur ce composé préparé de la manière indiquée au chapitre II, puis soumis à un traitement thermique à 450°C sous vide pendant six heures.

Cette substance se révèle extrêmement peu réductible par l'hydrogène. Une réduction prolongée à 450°C a été entreprise dans l'appareil à circuit fermé. Au bout de 48 heures, 26 % seulement du nickel se trouvent à l'état métallique (cf figure 22).

La première portion de la courbe représentée sur la figure 17 peut sans grande erreur, bien qu'établie à pression décroissante, être comparée à celles qui traduisent la réduction de l'oxyde déposé sur kieselguhr (la variation de pression au cours des 120 premières minutes est en effet négligeable en première approximation). Au bout de 50 minutes 5 % seulement des ions nickel se trouvent ramenés à l'état métallique, tandis que pour l'oxyde sur support la réduction est alors pratiquement terminée.

Cette comparaison tend à prouver soit que l'hydrosilicate de nickel se trouve en petites quantités dans le produit obtenu par précipitation de l'hydroxyde de nickel sur kieselguhr, soit que l'hydrosilicate formé dans ce dernier cas est moins solidement constitué et plus réductible que celui qui s'obtient à partir d'un gel de silice.

La différence considérable observée entre le comportement à la réduction de l'oxyde de nickel déposé sur un support de Kieselguhr et celui du composé pur s'explique probablement par une raison de texture liée à la formation puis à l'évolution de l'hydrosilicate. Remarquons toutefois que Gauger et Taylor (55) ont supposé que lorsque l'oxyde de nickel est déposé sur une surface inerte, l'action est plus discontinue et plus ou moins limitée à deux dimensions, tandis que dans le cas de l'oxyde massif, l'évolution de la réduction peut se faire dans chaque direction à travers la masse, donnant alors lieu à un phénomène plus rapide. Mais il semble que le rôle attribué plus haut aux germes superficiels dans la réduction doive ici encore permettre d'en expliquer le déroulement. D'après cette théorie, la vitesse limite

$$\frac{d(\text{Ni})}{dt} = k'' n_0$$

est déterminée par le nombre maximum n_0 de germes présents à la surface. Or l'introduction d'un support, même si elle provoque une augmentation importante de la surface spécifique du solide, n'en réduit pas moins considérablement le nombre de ces germes, à cause de la formation superficielle d'hydrosilicate de nickel très peu réductible. La surface occupée par l'oxyde non combiné se trouvant très réduite, il en est de même de la vitesse de réduction.

CHAPITRE V

REDUCTION DES ALUMINATES DE NICKEL

A. Etude cinétique de la réduction par l'hydrogène d'un aluminat de
=====
nickel de formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{NiO}, n \text{H}_2\text{O}$.
=====

Cet aluminat, préparé comme il est indiqué au chapitre II, a d'abord subi un traitement thermique de quatre heures à 450°C, après avoir été porté à cette température à la vitesse habituelle. La courbe de décomposition thermique est reproduite sur la figure 4.

Il se révèle beaucoup plus difficilement réductible que l'oxyde de nickel pur. Son seuil de réduction est élevé : à 350°C, on n'observe aucune transformation dans un courant d'hydrogène. A 448°C, la vitesse de réduction est encore faible puisqu'au bout de 4 heures 54 % du nickel se trouvent toujours sous forme d'oxyde.

Les courbes de la figure 19 ont été établies par mesures de perte de poids. Elles ont une allure parabolique. Les transformées linéaires obtenues en portant le carré du pourcentage m de nickel formé en fonction du temps exprimé en minutes (figure 20) révèlent toutefois que cette loi parabolique :

$$m^2 = k t$$

ne se vérifie que pour le premier tiers de la réduction, la courbe s'inclinant ensuite rapidement vers l'axe des temps.

Une étude plus poussée dans le temps, effectuée en vase clos, avec circulation interne d'hydrogène, a permis d'observer que

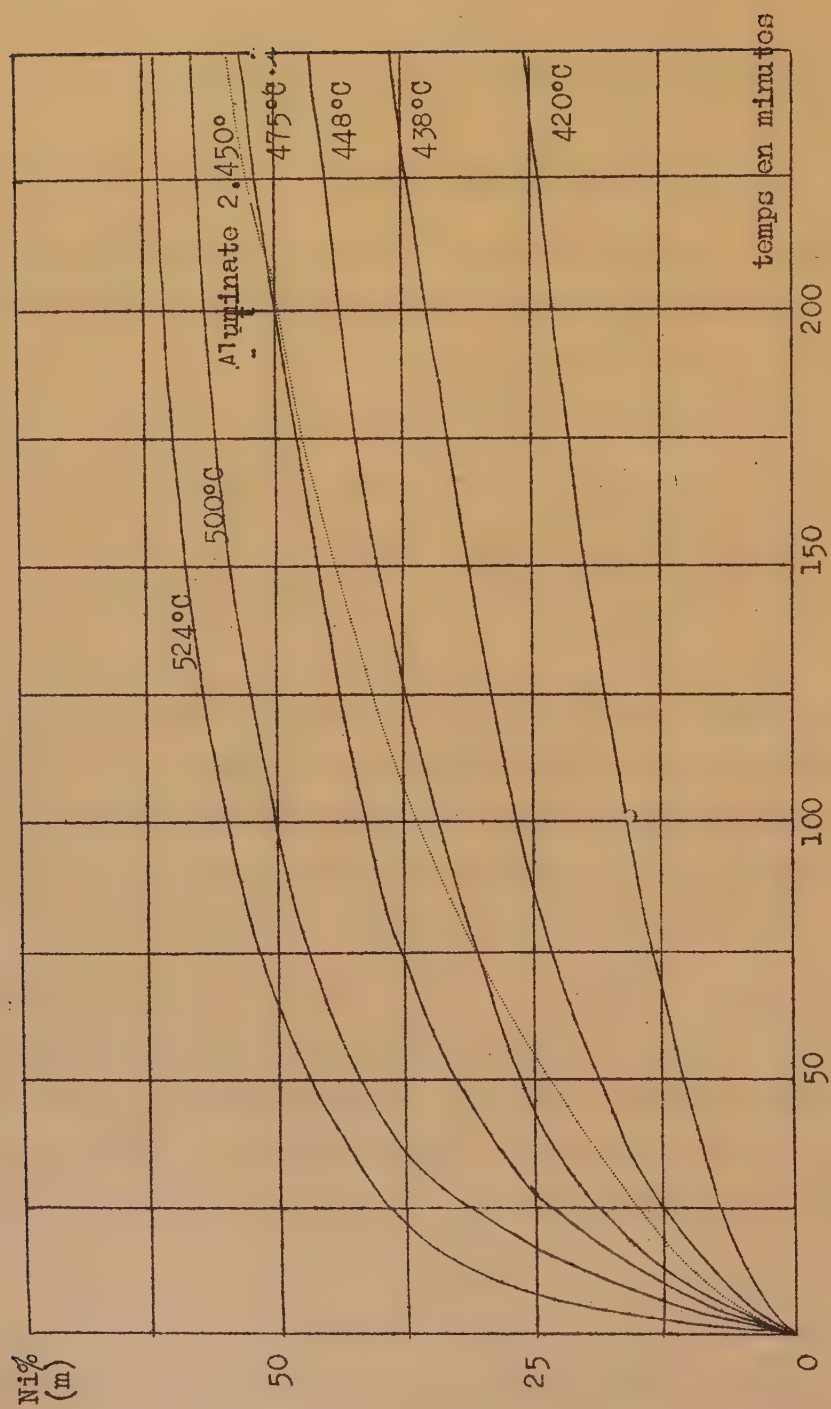


Figure 19 - Réduction d'aluminates de nickel en courant d'hydrogène (20 l./h.)

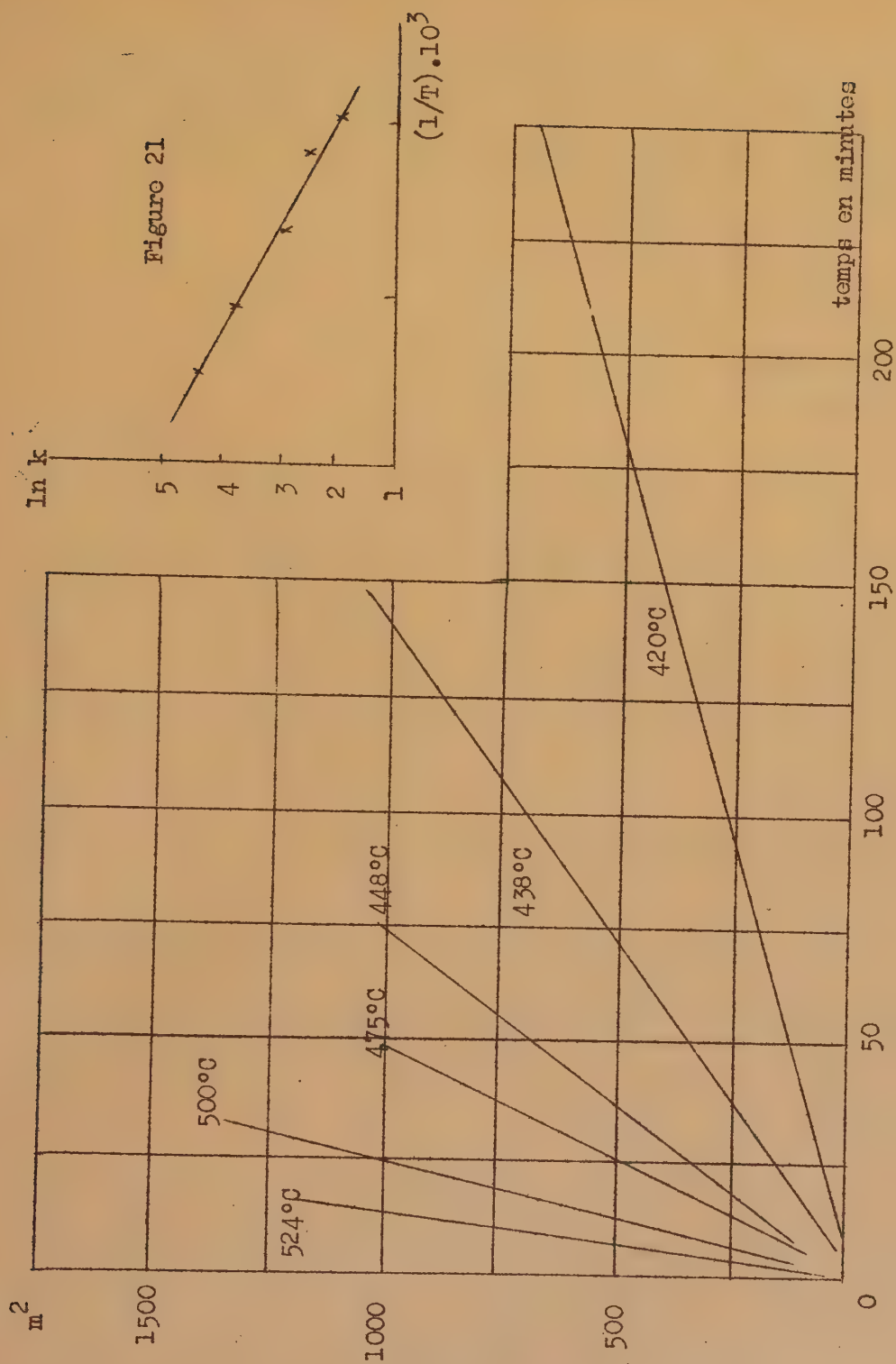


Figure 20 - Transformées des courbes de la figure 19.

la réduction n'est complète qu'au bout de 200 heures environ.

En portant le logarithme de la pente des transformées linéaires de la figure 19 en fonction de la température absolue (figure 21), on constate que la constante ci-dessus varie conformément à la loi d'Arrhénius, et l'énergie d'activation a pour valeur :

$$E = 31.000 \text{ calories}$$

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA VITESSE DE REDUCTION DE L'ALUMINATE DE NICKEL.

Nous avons effectué, dans l'appareil à circulation interne, une réduction très prolongée de deux échantillons différemment traités. L'un d'entre eux a été désorbé sous vide à 450°C pendant vingt heures. Le traitement thermique subi par l'autre a duré, par contre, 120 heures. Les vitesses initiales de réduction sont sensiblement égales. Mais les courbes divergent rapidement, l'aluminate longuement préchauffé se réduisant beaucoup plus lentement que l'autre (fig. 22).

B. Réduction de l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$

=====

Il est intéressant de savoir dans quelle mesure la richesse en nickel de l'aluminate exerce une influence sur l'allure de la réduction. Dans ce but, nous avons préparé un aluminate de nickel de formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ NiO}, n \text{ H}_2\text{O}$, dont la courbe de décomposition thermique est reproduite sur la figure 4.

L'allure de la courbe de réduction de ce composé (cf figure 19) diffère assez peu de celle obtenue à la même température (450°C) pour l'aluminate à 2 NiO. Toutefois au cours des vingt premières minutes environ, la quantité de nickel réduit croît moins vite que ne le prévoit la loi parabolique. En outre la courbe s'infléchit moins rapidement vers l'axe des temps, ce qui peut correspondre à un coefficient de diffusion plus élevé.

Ces deux remarques se justifient parfaitement en considérant que le rapport $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est ici trois fois plus élevé que dans le cas du premier aluminat. La raréfaction des molécules d'alumine permet au gaz un accès plus facile aux couches superficielles d'oxyde de nickel, donc une action plus tardive de la diffusion. D'autre part, pour la même raison, le coefficient de diffusion conserve, au long de la réduction, une valeur plus élevée qui, tout en maintenant la validité de la loi parabolique, permet à la réaction d'évoluer plus rapidement.

C. Mécanisme de la réduction.

=====

La connaissance de la texture feuilletée des aluminates de nickel permet de présumer que ces composés doivent présenter à la réduction un comportement assez différent de celui de l'oxyde de nickel pur. L'interface Ni/NiO présente en effet des discontinuités dues à la présence des ions aluminium qui occupent les mêmes plans que les ions nickel (29). La loi de croissance des germes observée dans le cas de l'oxyde de nickel pur ne peut donc plus s'appliquer ici. Au contraire, les portions du solide déjà réduites gardant, au moins en partie, leur structure feuilletée (10), l'accès de l'hydrogène aux couches internes non réduites est alors gêné par les couches déjà transformées. Le phénomène prend nécessairement une allure parabolique, la vitesse de réduction étant inversement proportionnelle à l'épaisseur, et donc au poids m , de substance déjà réduite :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k}{m}$$

L'intégration de cette expression conduit à la loi parabolique :

$$m^2 = k t$$

Il convient toutefois de faire une restriction concernant la partie initiale d'une telle courbe parabolique (56). Cette loi im-

plique en effet une vitesse initiale infinie, si bien qu'il convient d'introduire un terme correctif en supposant une vitesse initiale constante, ce qui signifie simplement que la diffusion n'intervient pas à l'origine, la phase à réduire étant immédiatement accessible au gaz. Le temps dt nécessaire pour une augmentation dm du poids de substance réduite est alors :

$$dt = (k_1 m + k_2) \cdot dm$$

Cette relation exprime une croissance linéaire à l'origine, k_2 l'emportant sur $k_1 m$. Puis, lorsque la réduction progresse, k_2 devient négligeable devant l'autre terme, et le phénomène obéit alors à la loi parabolique ci-dessus.

On aboutirait au même résultat en utilisant l'équation classique de diffusion d'un gaz dans un solide, et en supposant un régime plan, en conformité avec les considérations déjà faites sur la structure des aluminates.

Il est évident que toute augmentation de la surface des feuillets, par exemple sous l'effet d'un support dispersant (voir chapitre VI), doit entraîner une augmentation de la vitesse de réduction, la surface offerte à l'accès du gaz étant plus importante.

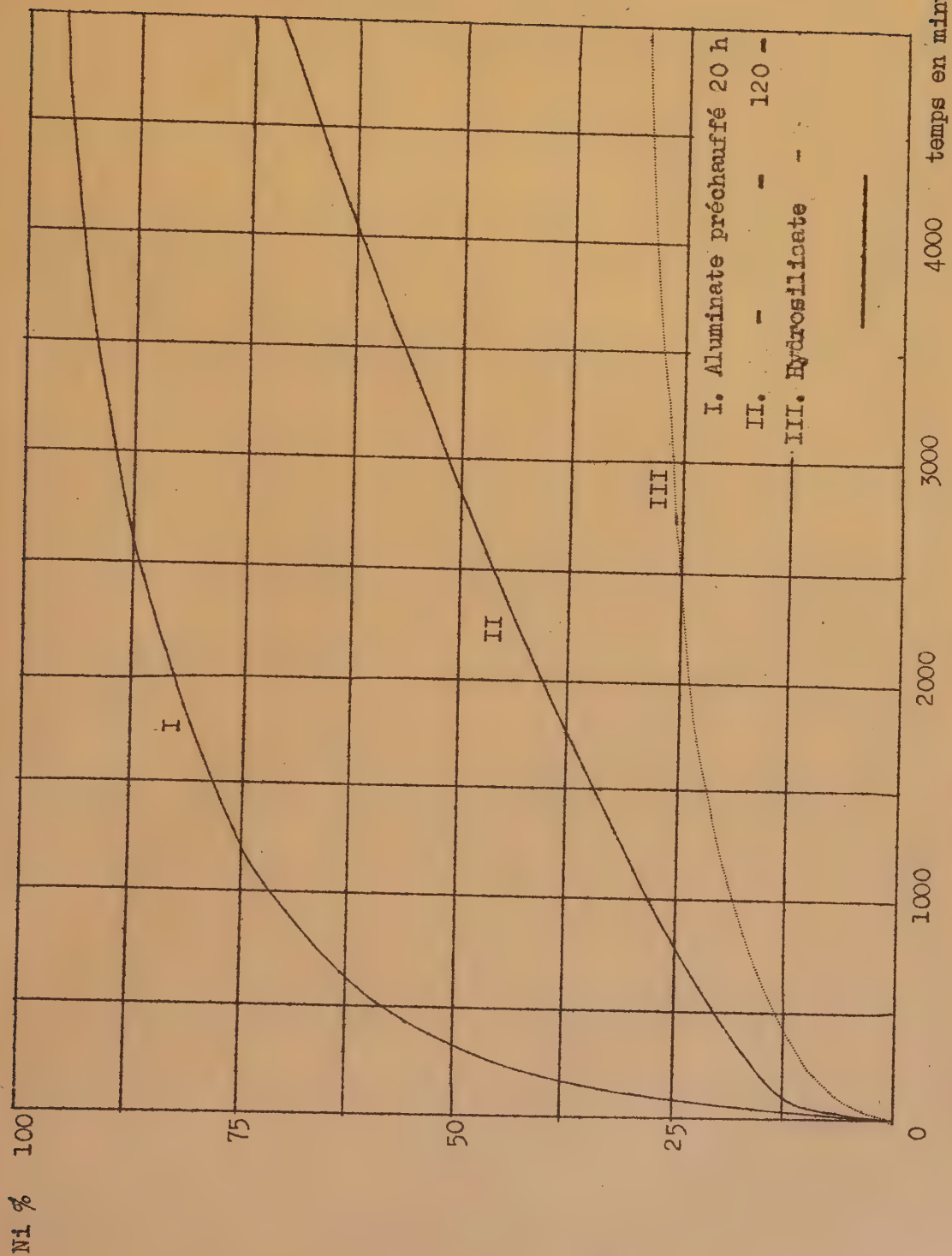


Figure 22 - Réductions prolongées à 450°C en vase clos d'un aluminat et d'un hydrosilicate de Ni.

CHAPITRE VI

REDUCTION DU CATALYSEUR CI 40

Le catalyseur CI 40, dont le mode de préparation a été décrit au chapitre I, est une masse fort complexe contenant, d'une part des combinaisons du nickel (hydroxyde, carbonate basique, hydroaluminate, hydrosilicate), d'autre part des combinaisons semblables du manganèse, le tout dispersé dans un support siliceux constitué par du kieselguhr.

Le traitement thermique précédant la réduction (pour les raisons indiquées au chapitre III) modifie considérablement la constitution de ce catalyseur. Hydroxydes et carbonates passent à l'état d'oxyde. Les hydroaluminates et les hydrosilicates sont décomposés, au moins en partie. Le manganèse, qui se trouvait déjà partiellement peroxydé, l'est encore davantage au terme de ce traitement thermique.

La réduction d'une telle masse catalytique n'est donc pas un phénomène simple, mais la résultante d'un certain nombre de réductions simultanées progressant individuellement à leur vitesse propre.

o o o o o

Bilan de la réduction

Il convient donc, avant toute chose, d'établir quels sont les composés susceptibles, dans ce catalyseur, de consommer de l'hydrogène. Les études des chapitres précédents ont permis de déterminer que l'oxyde, l'aluminate et le silicate de nickel sont tous des substances plus ou moins réductibles. Mais à côté de ces combinaisons du

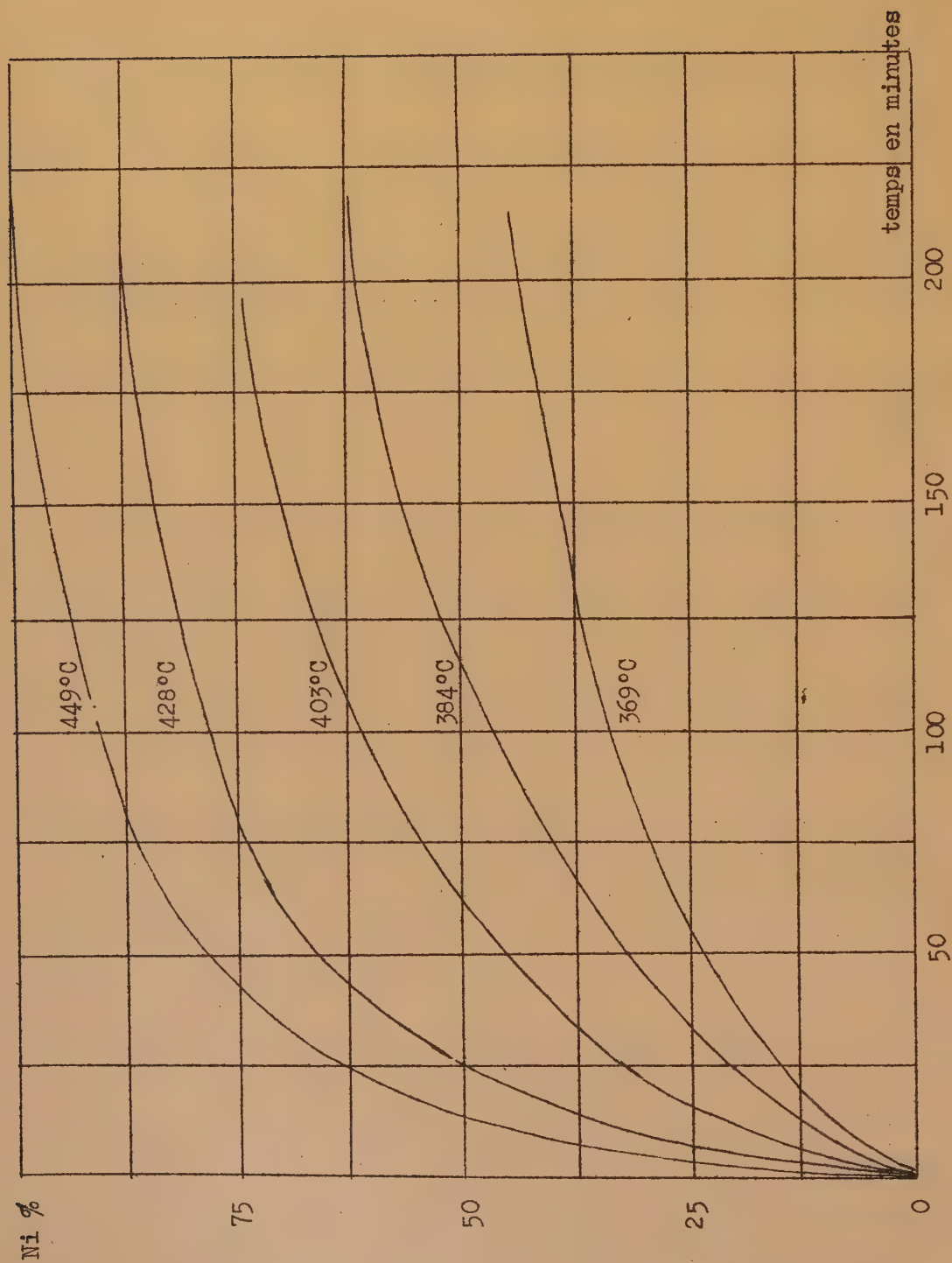


Figure 23 -- Réduction du catalyseur CI 40 dans un courant d'hydrogène (20 l/h)

nickel, il existe celles du manganèse. D'après la littérature, l'oxyde MnO n'est réduit qu'à une température supérieure à $1.200^{\circ}C$ (57). Dans les conditions réalisées ici, cet oxyde demeure donc intact. Quant au bioxyde de manganèse, dont l'analyse révèle la présence dans le catalyseur à la dose de 3,94 %, sa réduction par l'hydrogène commencerait vers $183^{\circ}C$ (58) : suivant la température, la décomposition conduit plus ou moins loin, les divers degrés d'oxydation du métal ayant des températures de réduction différentes. A $200^{\circ}C$, la réduction conduirait au sesquioxyde Mn_2O_3 . Celui-ci se réduirait dès $230^{\circ}C$. La littérature signale par ailleurs que la température à laquelle commence la réduction semble varier notablement avec le mode de préparation de l'oxyde (58)!

En résumé, l'action de l'hydrogène sur le catalyseur à $450^{\circ}C$ entraîne la transformation du bioxyde de manganèse, et la valeur trouvée pour la perte de poids de la masse doit représenter la somme des pertes calculées pour les combinaisons du nickel et le peroxyde MnO_2 .

La réduction complète des 26,96 grammes de Ni^{++} et des 2,49 grammes de Mn (en Mn^{++}) contenus dans 100 grammes de catalyseur correspond à des pertes de poids de 7,35 g. et 0,72 g. respectivement soit au total 8,07 g. A $450^{\circ}C$, température où la réduction a été poussée jusqu'à l'obtention d'un poids constant, la valeur observée est de 8,0 g. : elle concorde assez bien avec la valeur théorique.

Ceci implique toutefois que tout le nickel soit réduit au bout des 250 minutes où s'observe le palier. Or, à $450^{\circ}C$ (cf figure 26), les deux aluminates de nickel que nous avons étudiés ne sont encore réduits, à ce moment, qu'au taux d'environ 50 %. Une remarque très importante s'impose donc : l'aluminate de nickel se réduit beaucoup plus rapidement lorsqu'il est déposé sur kieselguhr que lorsqu'il se trouve à l'état pur.

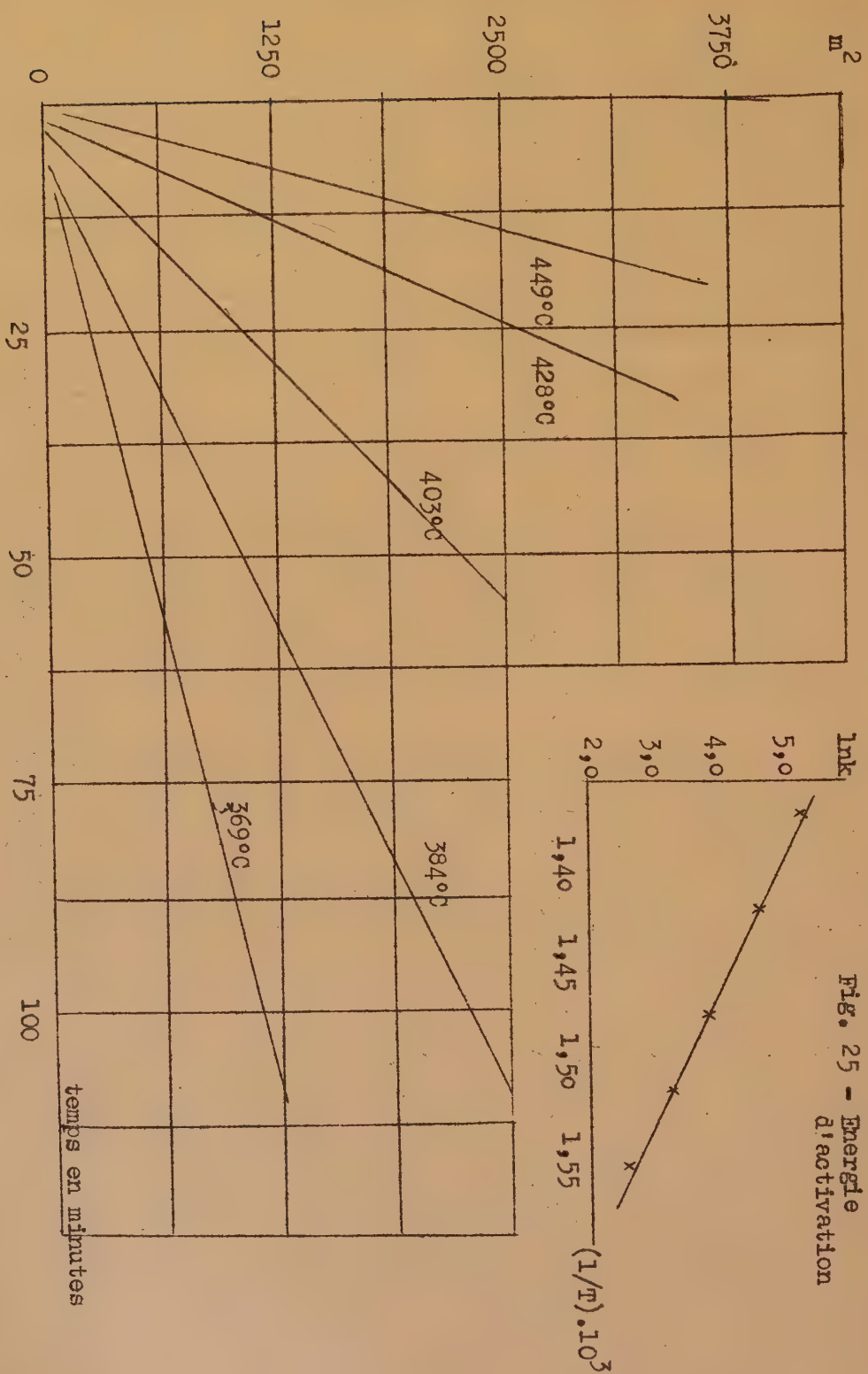


Fig. 25 - Energie d'activation

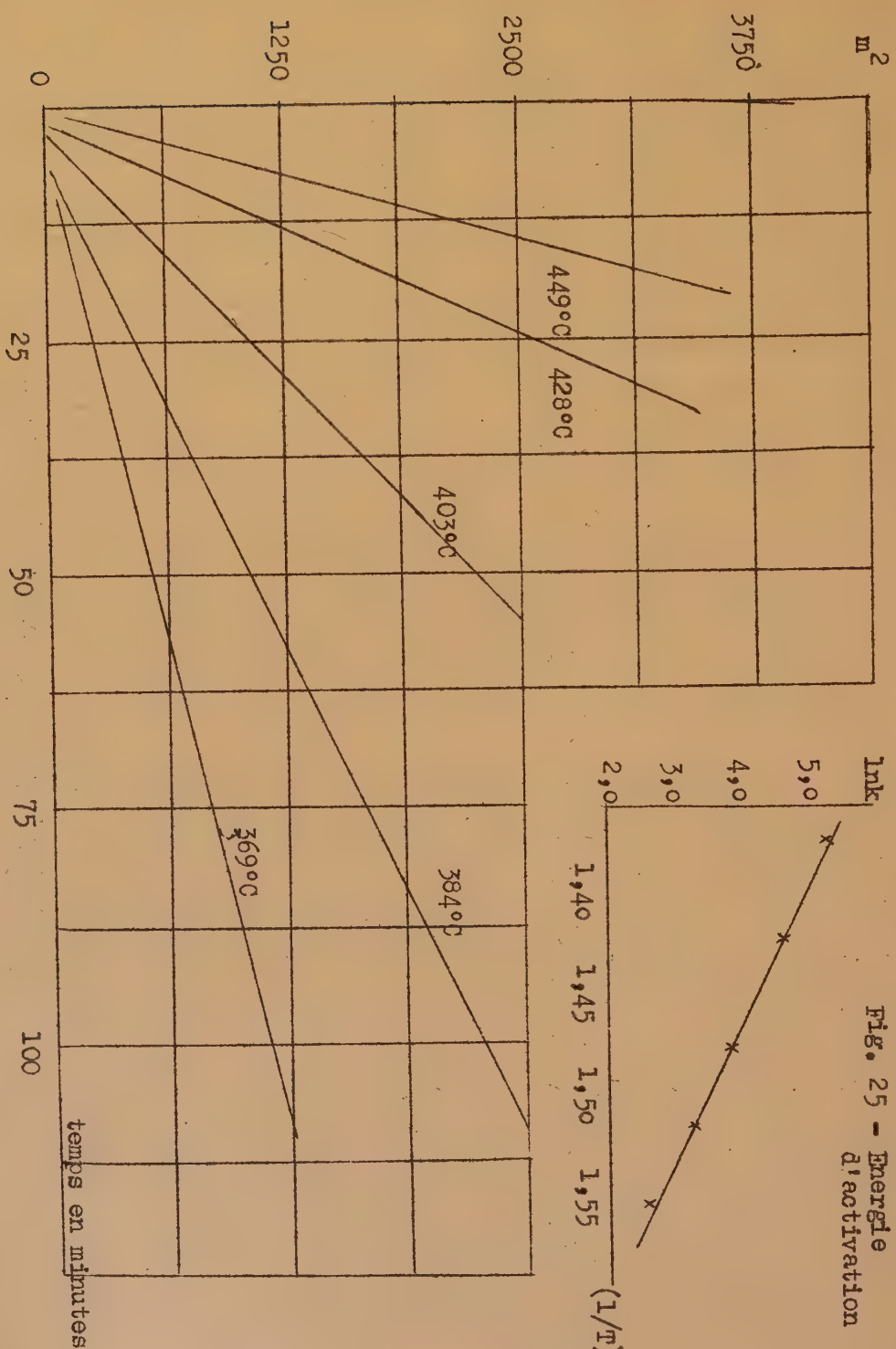


Figure 24 - Réduction du catalyseur CI 40 - Transformées linéaires de la figure 23.

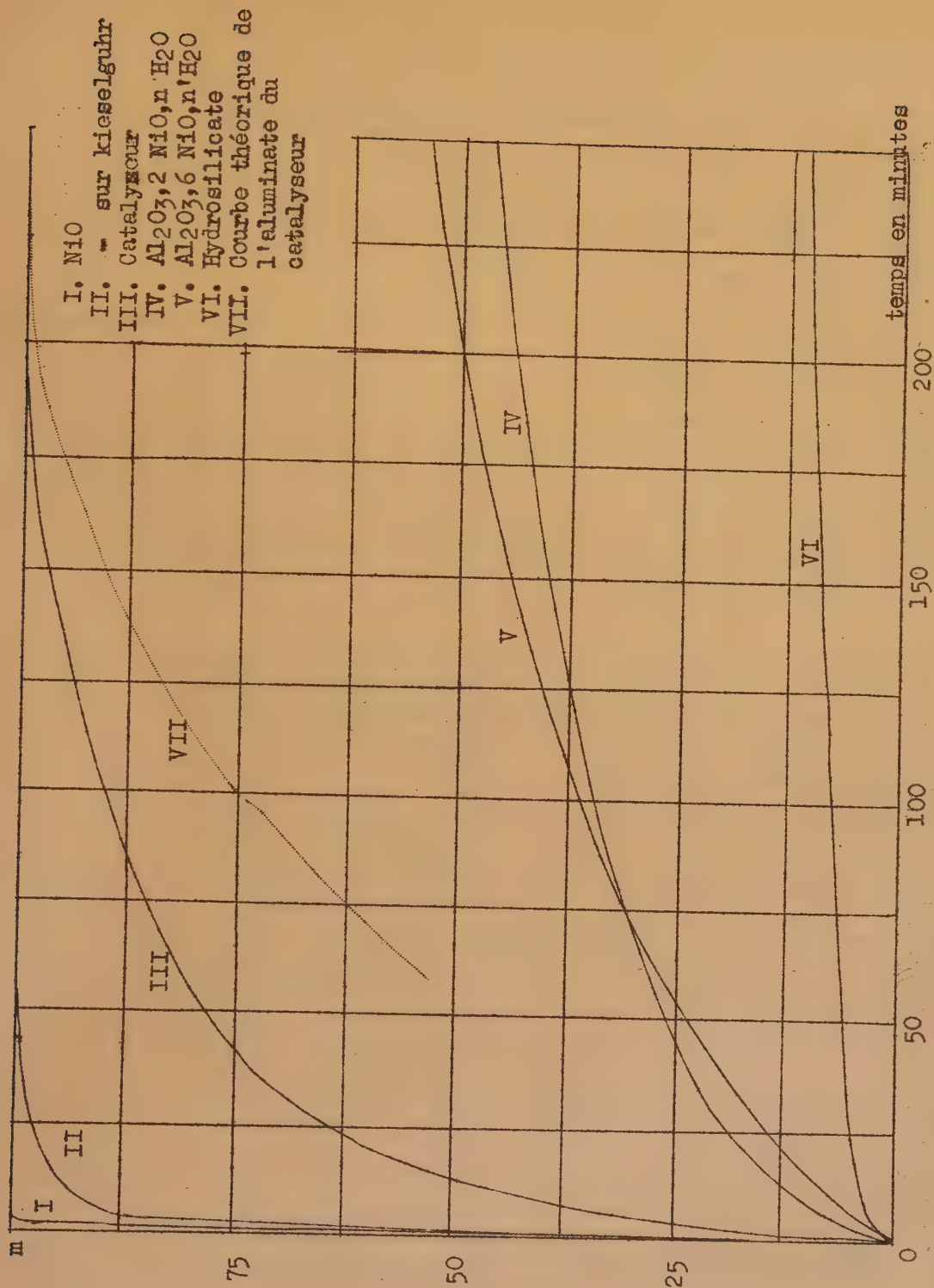
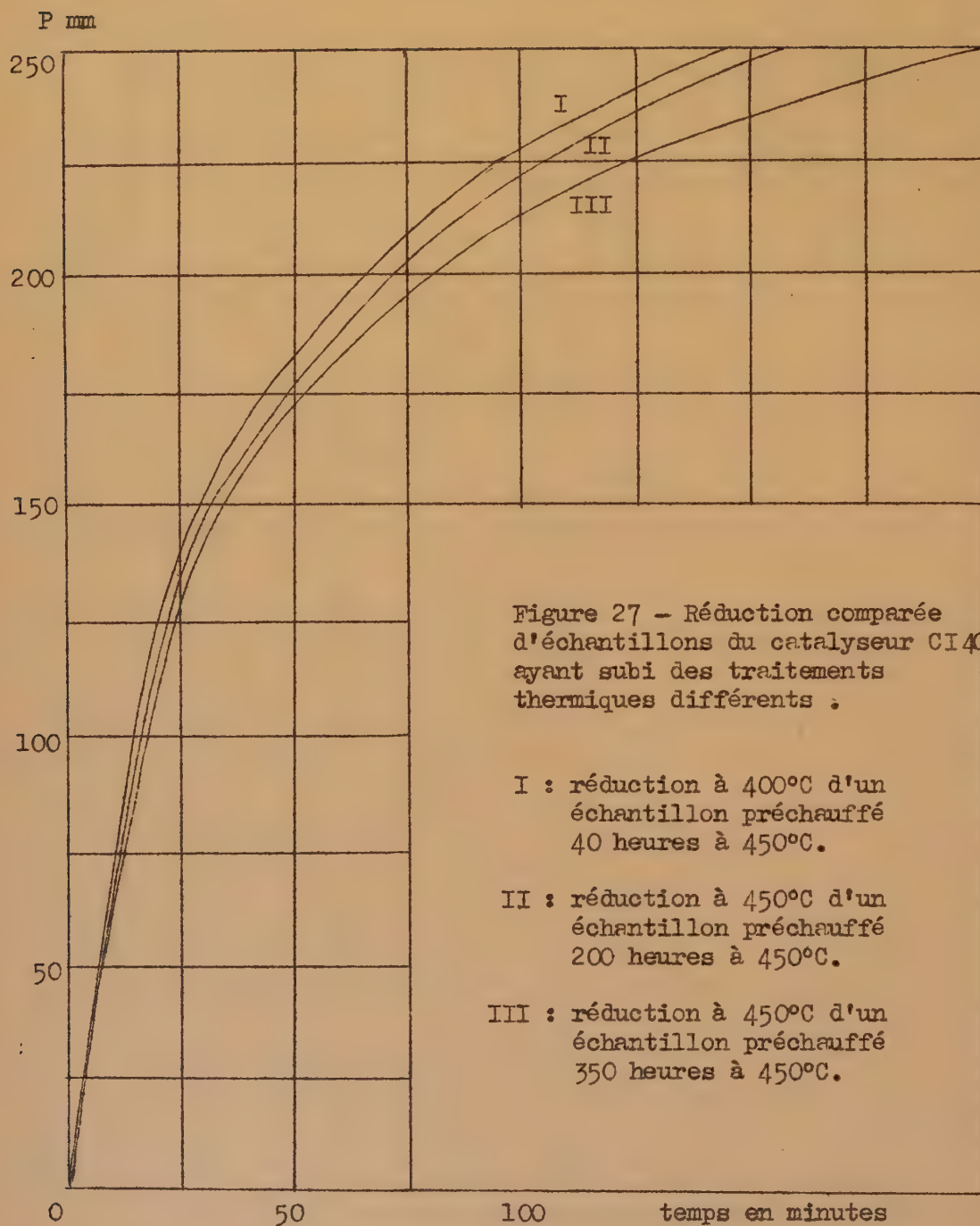


Figure 26 - Réduction comparée du catalyseur CI 40 et de ses constituants.



Etude cinétique de la réduction du catalyseur

Malgré l'hétérogénéité physique et chimique du catalyseur, la variation du pourcentage de nickel réduit en fonction du temps obéit à une loi parabolique (figures 23 et 24) :

$$m^2 = k t$$

Cette loi se vérifie jusqu'à des taux de réduction de plus en plus élevés du nickel au fur et à mesure que s'élève la température de réduction. A 450°C, elle est encore valable lorsque 55 % du nickel se trouvent à l'état élémentaire. Aux températures inférieures elle l'est jusqu'à 50 % environ.

Aux pourcentages plus élevés, la courbe s'incline davantage vers l'axe des temps, comme dans les autres cas déjà observés, et la loi parabolique cesse d'être valable.

Nous avons porté le logarithme de k en fonction de l'inverse de la température absolue et avons trouvé que la réduction du catalyseur admet une énergie expérimentale d'activation de 31.000 calories (figure 25). Il est à remarquer que cette valeur est identique à celle qui a été trouvée pour la réduction de l'aluminate de nickel pur.

o o o o o

Etude comparative de la réduction du catalyseur et de celle de ses divers constituants

Les courbes de la réduction à 450°C des différentes individualités contenues dans le catalyseur ainsi que celle du catalyseur lui-même ont été portées sur la figure 26. La courbe III représentant la réduction du catalyseur CI 40 a été tracée en englobant la réduction du bioxyde de manganèse. Si l'oxyde de nickel pur est entière -

ment réduit dans les toute premières minutes de l'opération (courbe I) il n'en est plus de même lorsqu'il est déposé sur kieselguhr (courbe II), la réduction n'étant alors complète qu'au bout d'une heure. En comparant les courbes II et III, on voit toutefois que ce temps ne dépasse pas le premier quart de la durée totale de réduction du catalyseur.

Au bout de soixante minutes de traitement par l'hydrogène à 450°C, les seules substances réductibles du catalyseur qui ne soient pas encore entièrement transformées sont l'aluminate et le silicate de nickel.

La comparaison des courbes III et VI conduit à supposer que le silicate, peu réductible, n'existe qu'en petites quantités dans le catalyseur, ou bien encore qu'il n'a pas la même organisation que le silicate préparé à partir de gels. S'il en était autrement, la réduction de ce dernier se poursuivrait très longtemps et le palier définitif ne serait atteint qu'au bout d'un temps extrêmement long.

La partie de la courbe III représentant les trois derniers quarts de la durée totale de la réduction correspond donc pratiquement à la transformation de l'aluminate de nickel. D'après les travaux de Trambouze, ce composé existe dans le catalyseur CI 40 à la dose de 40 %, après un traitement thermique de 24 heures à 450°C. Compte tenu de cette valeur, il est possible de tracer la courbe théorique de réduction de l'aluminate de nickel tel qu'il existe dans le catalyseur. La courbe VII représente le pourcentage d'aluminate ainsi réduit en fonction du temps. Elle est obtenue en rapportant à cent les quantités de ce composé non encore réduites, relevées sur la courbe III. On voit que l'aluminate de nickel déposé sur kieselguhr se réduit beaucoup plus rapidement que lorsqu'il se trouve à l'état pur. L'explication doit en être trouvée dans les résultats des études de surface et de texture effectuées sur ces composés. L'aluminate pur présente une structure lamellaire qui persiste après un chauffage dans l'azote à 450°C. Si la précipitation est effectuée sur une terre de diatomées, il en résulte une désorientation dans l'assem-

blage des feuillets élémentaires qui sont alors répartis d'une manière désordonnée sur les carapaces constituant le kieselguhr. L'introduction d'un support provoque ainsi une forte augmentation de la surface spécifique du solide. Cette désorganisation est également mise en évidence par les études effectuées aux rayons X par Trambouze : la précipitation sur kieselguhr fait en effet disparaître certaines équidistances qui s'observaient dans le cas du composé pur. Il est évident que cette dispersion facilite l'accès de l'hydrogène aux feuillets d'aluminate qui se réduisent donc à une vitesse nettement plus élevée que lorsqu'ils sont empilés les uns sur les autres.

o o o o o

Influence du traitement thermique sur la vitesse de réduction

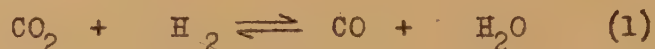
La présence d'un support siliceux dans une masse catalytique rend bien plus difficiles les réorganisations de structure sous l'effet de la température. Elle ne les annule cependant pas entièrement. En effet, si l'on soumet plusieurs échantillons du catalyseur CI 40 à un traitement thermique de plus en plus prolongé et si l'on mesure ensuite leur vitesse de réduction, on observe d'abord une nette diminution de cette vitesse au cours des premières dizaines d'heures de ce traitement. Deux échantillons ont été préchauffés sous vide à 450°C, l'un pendant 4 heures, l'autre pendant 200 heures. S'il est possible de réduire le premier à 400°C à une vitesse déterminée, on observe qu'il faut traiter le second à une température supérieure à 450°C pour obtenir la même vitesse de réduction (figure 27, réduction en récipient clos). Par contre, la vitesse diminue peu si l'on augmente encore le temps de préchauffage, comme le montre la courbe III de réduction à 450°C d'un échantillon préchauffé 350 heures à la même température.

o o o o o

Réactions secondaires se produisant au cours de la réduction

Outre la réduction du bioxyde de manganèse, il se produit des réactions secondaires au cours de la réduction d'un catalyseur.

En effet, celui-ci est partiellement formé de carbonates basiques, dont la décomposition est lente, même à 450°C. Le gaz carbonique encore présent dans la masse est susceptible de consommer de l'hydrogène au cours de la réduction pour donner naissance à de l'oxyde de carbone et surtout à du méthane suivant les équations :



Si l'on opère en vase clos, cette dernière réaction provoque une contraction importante qui perturbe les mesures. Les quantités d'hydrogène consommées dépassent alors la valeur théorique, et ceci d'autant plus que la décarbonatation a été émoins poussée. Une réduction effectuée après une désorption de quarante heures à 450°C consomme encore un excès d'hydrogène correspondant selon la réaction (2) à 1 % de CO_2 non éliminé.

En outre, le dépôt de traces de goudrons à la sortie du four et dans le corps de la pompe de circulation prouve l'existence de réactions de synthèse d'hydrocarbures dès la formation des premières quantités de nickel réduit.

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce mémoire expose les travaux que nous avons effectués sur la cinétique de réduction d'un catalyseur Fischer à base de nickel, ainsi que des individualités présentes dans ce catalyseur.

Cette étude a exigé que nous précisions d'abord, aussi exactement que possible, la constitution chimique d'une telle masse de contact, et les modifications qu'elle subit nécessairement du fait de la température avant et pendant la réduction. Nous avons ainsi été conduit à analyser l'effet d'un traitement thermique sur les différentes combinaisons présentes dans le catalyseur. Nous avons observé que toutes ces substances perdent d'abord leur eau d'adsorption puis se décomposent. Les deux phénomènes tantôt sont nettement distincts et tantôt se superposent dans un certain intervalle de température. Les hydroxydes et les carbonates basiques passent ainsi à l'état d'oxyde; les hydroaluminates perdent leur eau de constitution sans que cela implique sans doute une destruction totale de leur structure lamellaire. Au cours de ce traitement la peroxydation du manganèse se poursuit en atmosphère inerte,

En possession des différentes individualités stables thermiquement, susceptibles d'être présentes dans le catalyseur au moment où la température est assez élevée pour que l'hydrogène réagisse, nous avons soumis chacune d'elles à l'action de ce gaz et observé l'allure de la transformation.

Il a été effectué une étude particulièrement poussée de la cinétique de réduction de l'oxyde de nickel pur. La réaction se

décompose en quatre périodes : lorsque l'hydrogène est mis au contact de l'oxyde, il s'écoule d'abord un certain temps sans que se produise la moindre transformation : c'est la période d'induction. Puis, durant une période d'allure autocatalytique, la réduction commence; sa vitesse croît progressivement jusqu'à une valeur déterminée qui demeure constante pendant une fraction importante de l'évolution complète. Dans cette troisième période, la réaction est d'ordre zéro par rapport au réactif solide. Une dernière phase apparaît enfin, au cours de laquelle la vitesse de réduction décroît suivant une loi logarithmique. Nous avons proposé une théorie du mécanisme de la réaction, qui explique en particulier la période d'accélération et la période linéaire. Cette théorie tient compte de la variation de la vitesse de réduction avec la surface spécifique du solide, et met en lumière l'importance de l'interface initiale Gaz-Solide, dont les dimensions conditionnent directement la rapidité du phénomène. Tout traitement qui diminue la surface spécifique de la substance a en même temps pour effet de ralentir sa réduction. Ainsi s'explique la réductibilité différente d'oxydes de nickel obtenus par des méthodes ou à partir de composés différents. Un oxyde provenant de la calcination d'un carbonate possède une surface spécifique moindre que celui obtenu par déshydratation d'un hydroxyde à la même température. Les vitesses de réduction sont dans le rapport des surfaces spécifiques.

La réaction d'ordre zéro peut n'être observée que durant une fraction limitée de l'évolution globale et faire place à une loi cinétique parabolique. Celle-ci montre que la réduction est alors régie par un processus de diffusion. C'est ce qui s'observe dans le cas de l'oxyde provenant du carbonate de nickel. La réduction considérable de volume apparent qu'entraîne la dissociation thermique du carbonate indique une importante recristallisation, et la diffusion gouverne la réduction de gros cristaux.

Nous avons établi par ailleurs que la vitesse de réduction de l'oxyde de nickel est directement proportionnelle à la pression de l'hydrogène sur la substance.

Si l'oxyde, au lieu d'être réduit à l'état pur, est déposé sur un support de kieselguhr, la vitesse de réduction est considérablement plus faible. Une comparaison avec la vitesse de réduction d'un hydrosilicate de nickel synthétique conduit à penser que, dans les conditions où nous avons opéré, il ne se forme sans doute que de faibles quantités de ce composé. C'est toutefois sa présence qui causerait la diminution de vitesse observée.

Nous avons étudié ensuite le comportement vis-à-vis de l'hydrogène de deux hydroaluminates de nickel préalablement calcinés à poids constant. La réduction de ces composés progresse pendant un certain temps suivant une loi parabolique qui traduit, ici encore, l'intervention de la diffusion. Cette observation semble confirmer que l'organisation en feuillets de ces aluminates est encore assez bien conservée après un traitement thermique qui n'a pas été poussé au-delà de la déshydratation complète. L'énergie d'activation trouvée pour la réduction de l'un de ces aluminates prouve qu'il s'agit ici d'un système réactionnel nettement différent du système NiO-H_2 et qui se révèle beaucoup moins réactif. Enfin, la vitesse de réduction de ces composés semble dépendre de leur richesse en oxyde de nickel, ce qui est d'ailleurs vraisemblable, car la progression de l'interface Ni/NiO ne peut manquer d'être gênée par les groupes alumine.

Ces observations, effectuées sur des individualités chimiques bien définies, nous ont permis d'interpréter la réduction du catalyseur lui-même. Cette réduction obéit elle aussi à la loi parabolique, ce qui apparente le catalyseur à l'aluminate de nickel préalablement calciné. Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation est identique à celle trouvée pour ce solide qui semble donc tout-à-fait comparable à l'ensemble de la masse de contact dont il ne paraît constituer cependant qu'une fraction limitée. L'étude des courbes de réduction révèle toutefois que la fraction aluminate contenue dans le catalyseur est nettement plus réductible que l'aluminate pur. L'explication en réside dans l'action dispersante du kieselguhr, déjà mise en évidence par Trambouze. Nous avons enfin été conduit à admettre ou bien que le silicate, très peu réductible,

n'existe qu'en faible quantité dans la masse catalytique, ou bien que son organisation au moment de la réduction est différente de celle du produit de dissociation thermique de l'hydrosilicate fabriqué par action mutuelle des gels de silice et d'hydroxyde de nickel.

Comme nous l'avons vu, la méthode de réduction utilisée industriellement est différente. Dissociations et réduction y sont nécessairement concomitantes. Les études cinétiques que nous avons effectuées ne représentent qu'une première exploration des phénomènes extrêmement nombreux qui se produisent alors. A la lumière des indications qu'elles apportent, il doit maintenant être possible d'aborder l'examen des procédés efficaces de réduction d'un catalyseur complexe, malgré la diversité des évolutions dont notre travail n'avait d'autre but que de définir la nature ainsi que les conditions dans lesquelles elles se produisent.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Fischer et Tropsch, Brennst. Chem., 1923, t. 4, p. 273
- (2) Sabatier et Senderens, C.R., 1897, t. 124, p. 1350
- (3) Fischer, Ber., 1926, t. 59, p. 830
- (4) Fischer et Pichler, Ber., 1926, t. 59, p. 832
- (5) Storch, Golumbic et Anderson, The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, 1951, p. 139.
- (6) Fischer, Brennst. Chem., 1930, t. 11, p. 489
1931, t. 12, p. 255
1933, t. 14, pp. 47, 64, 86.
- (7) De Lange et Visser, De Ingenieur, 1946, t. 58, p. 24
- (8) Craxford, Fuel in Sc. and Pract., 1947, t. 26, p. 119
- (9) Pernoux, C.R., 1949, t. 228, p. 646
- (10) Trambouze, Thèse, Lyon, 1950
- (11) Hofer, Piebles et Dieter, J. Am. Chem. Soc., 1946, t. 68, p. 1953
- (12) Longuet, C.R., 1948, t. 226, p. 579
- (13) Anderson, Hall et Hofer, J. Am. Chem. Soc., 1948, t. 70, p. 2465
- (14) Craxford et Poll, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 253
- (15) Teichner, C.R., 1948, t. 227, p. 478
- (16) Brunauer et Emmett, J. Am. Chem. Soc., 1935, t. 57, p. 1754
1937, t. 59, p. 1553
- (17) Anderson, Hall, Hawlett et Seligman, J. Am. Chem. Soc., 1947, t. 69, p. 3114 - et Ind. Eng. Chem., 1948, t. 40, p. 2347
- (18) Prettre et Gœpfert, C.R., 1947, t. 225, pp. 681 et 737
- (19) Perrin, Thèse, Lyon, 1948, p. 20
- (20) Berthier, Ann. Chim. Phys., 1820, (2), t. 12, p. 61
- (21) Lefort, C.R., 1848, t. 27, p. 268
- (22) Joulin, Bull. Soc. Chim., 1873, (2), t. 19, p. 338
- (23) Langlois, Ann. Chim. Phys., 1856, (3), t. 48, p. 502
- (24) Urbain et Renoul, C.R., 1879, t. 88, p. 1133
- (25) Schlumberger, Bull. Soc. Chim., 1895, (3), t. 13, p. 46

- (26) Gorgeu, C.R., 1889, t. 108, p. 948
- (27) Engler et Weisberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation, 1904, p. 111
- (28) Longuet, C.R., 1947, t. 225, p. 869
- (29) Longuet-Escard, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 238
- (30) Teichmann, Ann., 1870, t. 17, p. 156
- (31) Anderson, Mc Cartney, Hall et Hofer, Ind. Eng. Chem., 1947, t. 39, p. 1618
- (32) Emmett et Shultz, J. Am. Chem. Soc., 1932, t. 54, p. 3780
- (33) Porter, Bardwell et Lind, Ind. Eng. Chem., 1926, t. 18, p. 1086
- (34) Atwell, Powell, et Storch, Fischer-Tropsch T.A.C. Rept. Sn. No 1, 1945, p. 41, P.B. 2051
- (35) Perrin, C.R., 1948, t. 227, p. 476
- (36) Teichner, Thèse, Lyon 1950
- (37) Longchambon, Bull. Soc. Fr. Min., 1936, t. 59, p. 145
1937, t. 60, p. 232
- (38) Cornuault, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 157
- (39) Vanjukow, Sur l'affinité des éléments à des températures élevées et le système périodique de D. J. Mendeleef, Moscou, 1916, 1, p. 246
- (40) Simon et Fehler, Z. Elektrochemie, 1932, t. 38, p. 137
- (41) Hedval, Z. Anorg. Chem., 1918, t. 103, p. 249
- (42) Müller, Ann. Pogg., 1869, t. 136, p. 59
- (43) Glaser, Z. Anorg. Chem., 1903, t. 36, p. 18
- (44) Sabatier et Espil, C.R., 1914, t. 158, p. 668
- (45) Berger, C.R., 1914, t. 158, p. 1798.
- (46) Berger, C.R., 1922, t. 174, p. 1341
- (47) Levi et Tacchini, Gazz. Chim. Ital., 1925, t. 55, p. 28
- (48) Gallo, Ann. Chim. Appl., 1927, t. 17, p. 535
- (49) Saito, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1927, t. 16, p. 37
- (50) Benton et Emmett, J. Am. Chem. Soc., 1928, t. 50, p. 2728
- (51) Benton et White, J. Am. Chem. Soc., 1930, t. 52, p. 2325
- (52) Beltran, Thèse, Paris, 1936
- (53) Pease et Cook, J. Am. Chem. Soc., 1926, t. 48, p. 1199
- (54) Bureau et Bénard, Bull. Soc. Chim., 1951, p. 168
- (55) Guger et Taylor, J. Am. Chem. Soc., 1923, p. 45, p. 920

- (56) Valensi, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 489
(57) Glaser, Z. Anorg. Chem., 1903, t. 36, p. 16
(58) Tissot, C.R., 1908, t. 147, p. 37
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER - CONSTITUTION CHIMIQUE DU CATALYSEUR CI 40 AU NICKEL	9
Nature des combinaisons présentes dans le catalyseur	9
Analyse quantitative	14
CHAPITRE DEUXIEME - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	17
Préparation des composés étudiés en réduction	17
Méthodes de dosage	18
Etude du traitement thermique et de la réduction	21
- Technique pondérale	21
- Expérimentation par mesure de pression	26
CHAPITRE TROISIEME - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA COMPOSITION DU CATALYSEUR	33
Hydroxyde de nickel pur	36
Hydroxyde de nickel déposé sur kieselguhr	36
Carbonate basique de nickel	38
Aluminates de nickel	38
Catalyseur CI 40	39
CHAPITRE QUATRIEME - REDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL	43
I. Oxyde de nickel obtenu par décomposition thermique de l'hydroxyde	47
- Etude cinétique de la réduction à pression constante	47
- Etude cinétique de la réduction à pression variable	54
- Influence de la vitesse de préchauffage sur la vitesse de réduction	55
- Mécanisme de l'évolution de la réduction	60
II. Oxyde de nickel obtenu par décomposition du carbonate basique de nickel	64
III. Oxyde de nickel déposé sur kieselguhr	69
CHAPITRE CINQUIEME - REDUCTION DES ALUMINATES DE NICKEL	73
Etude cinétique de la réduction de l'aluminate de formule $Al_2O_3, 2 NiO, n H_2O$	73
Réduction de l'aluminate $Al_2O_3, 6 NiO, n H_2O$	76
Mécanisme de la réduction	77

	Pages
CHAPITRE SIXIEME - REDUCTION DU CATALYSEUR CI 40	81
Bilan de la réduction	81
Etude cinétique de la réduction	87
Etude comparative de la réduction du catalyseur et de celle de ses divers constituants	87
Influence du traitement thermique sur la vitesse de réduction	89
Réactions secondaires	89
RESUME et CONCLUSION	91
BIBLIOGRAPHIE	95

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES SPINELLES

Vu :
Les membres du Jury,

M. PRETTE

J. COLONGE

R. PARIS

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 19 octobre 1951

Le Recteur,

A. ALLIX

